

N° d'ordre: III

THESE
présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE LYON
pour obtenir
le diplôme de DOCTEUR de TROISIEME CYCLE
de CATALYSE
par

Josette DUBIEN
Ingénieur E.S.C.I.L.
Licenciée-es-sciences

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'ISOMERISATION DE PARAFFINES
NORMALES AU CONTACT DE CATALYSEURS BIFONCTIONNELS
PLATINE-SILICE-ALUMINE.

Soutenue le 9 juillet 1964 devant la Commission d'examen

MM. M. PRETTRE	Président
S. TEICHNER	Examineurs
Y. TRAMBOUZE	

DE NY

1872

1872

1872

1872

1872

1872

1872

1872

1872

1872

1872

1872

1872

1872

1872

1872

1872

1872

1872

1872

1872

1872

1872

1872

1872

1872

1872

1872

1872

1872

1872

1872

THESE
présentée
A LA FACULTE DES SCIENCES DE LYON
pour obtenir
le diplôme de DOCTEUR de TROISIEME CYCLE
de CATALYSE
par

Josette DUBIEN
Ingénieur E.S.C.I.L.
Licenciée-es-sciences

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'ISOMERISATION DE PARAFFINES
NORMALES AU CONTACT DE CATALYSEURS BIFONCTIONNELS
PLATINE-SILICE-ALUMINE.

Soutenue le 9 juillet 1964 devant la Commission d'examen

MM. M. PRETTE	Président
S. TEICHNER	Examineurs
Y. TRAMBOUZE	

Doyens honoraires

MM.LONGCHAMBON

DOUIN

MM.MOUSSA

GAUTHIER Henri

Professeurs honoraires

MM.LOCQUIN

de LARAMBERGUE

SOLLAUD

MENTZER

MOUSSA

MM.JAFFARD

DOUIN

EYRAUD Henri

DEJARDIN

VIRET

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

M.MESNARD

M.BOIDIN

Professeurs

MM.LONGCHAMBON	Minéralogie	MM.EYRAUD Charles	Chimie-Phys. appl.
PRETTRE	Chimie industrielle	SARAZIN	Physique nucléaire
COURTY	Chimie-Physique	BOIDIN	Microbiologie et myc.
KUHNER	Botanique	PERES	Physiologie
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée	MESNARD	Electronique
PARIS	Chimie minérale	GRANDMONTAGNE	Physique
AUMERAS	Chimie	BOUTILLIER	Minéralogie
COLONGE	Chimie organique	LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
JANIN	Physique générale	DREUX	Chimie organique
FLANDRIN	Géologie appliquée	TEICHNER	Chimie industrielle
BERNARD	Physique industrielle	PAVANSdeCECCATTY	Zoologie
DUFAY Jean	Astronomie	MERLIN	Chimie analytique
NIGON	Zoologie expérimentale	DUFAY Maurice	Physique de l'atm.
GAUTHIER Henri	Géologie générale	FRAISSE	Mathématiques
WAUTIER	Zoologie	LUBET	Physiologie
CHOPIN	Chimie biologique	PHILBERT	Physique nucléaire
CUEILLERON	Chimie	COHEN-ADAD	Chimie
BRACONNIER	Calcul diff. et intégral		

MM. DAVID Louis	Géologie générale	MM. DEPRAZ	Physique nucléaire
CHANEL	Psychophysiologie	GAUTHIER Jean	Chimie
MAURY	éthodes Mathématiques		
	de la Physique		

Professeurs sans chaire

MM. GAUME	Physique	Mlle MAITROT	Physique
FERON	Mathématiques	MM. GEVIN	Géologie générale
LAFORGUE	Physique	PONASSE	Mathématiques
LEGAY	Zoologie expérimentale	d'INCAN	Physique
	S.P.C.N.	LEFEBVRE	Mathématiques
UZAN	Physique S.P.C.N.	PERNET	Mathématiques
CHENEVOY	Géologie appliquée	CHERY	Physique
CINET	Zoologie	BERGEON	Physique C.S.U.
ASCH	Physique	Mlle GAUTHERON	Chimie biologique
MICHEL Pierre	Minéralogie		
DUCET	Biologie végétale		

Maîtres de Conférences

Mme ERICSON	Physique générale	MM. MICHEL Georges	Biochimie
MM. MARTEL	Mécanique	LEBRETON	Biologie végétale
MATHIEU	Mécanique des Fluides	DAVID Jean	Biologie animale
ERBEIA	Physique	TOUSSET	Chimie propédeutique
DESCOTES	Chimie organique	FEUVRAIS	Physique Electricité
PICARD Philippe	Mathématiques	PICARD Claude	Mathématiques
LEMOIGNE	Botanique	SCHMITT	Physique M.P.C.
DEMARCO	Géologie générale		

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON	Chimie
------------	--------

Conseiller administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été effectué à l'Institut de Recherches sur la Catalyse, à Villeurbanne. Nous tenons à exprimer à son Directeur, Monsieur le Professeur PRETTRE notre gratitude pour la bienveillance avec laquelle il nous a accueillie dans ses laboratoires.

Nous remercions Messieurs les Professeurs PRETTRE, TEICHNER et TRAMBOUZE, qui nous ont fait l'honneur de constituer notre jury.

Que Monsieur TRAMBOUZE, Directeur de Recherches au C.N.R.S. trouve ici l'expression de notre profonde reconnaissance pour les conseils qu'il nous a constamment donnés tout au long de ce travail, et l'aide précieuse, que nous avons trouvée auprès de lui, pour l'interprétation de nos résultats.

Nous adressons nos remerciements à Monsieur de MOURGUES, Maître de Recherches au C.N.R.S. Il nous a fait profiter de son expérience et nous a souvent guidée dans nos travaux.

Nous ne saurions oublier les nombreuses discussions, que nous avons eues avec Mademoiselle BARTHOMEUF, et qui nous ont été très utiles.

Il nous est aussi très agréable de souligner tout ce que nous devons à nos camarades de laboratoire et au service d'Analyses de Monsieur URBAIN, qui effectua pour nous de nombreux dosages.

.....



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554209_0037

INTRODUCTION

Parmi les procédés catalytiques, employés dans l'industrie du pétrole, l'un des plus intéressants est le réforming catalytique, qui permet l'obtention d'essences à indice d'octane élevé. La première masse de contact utilisée dans cette technique, fut l'oxyde de chrome déposé sur alumine, puis d'une façon générale, un composé ou un élément actif en hydro-déshydrogénation sur un support d'alumine ou de silice-alumine. Depuis quelques années, on s'est aperçu qu'en fait la masse de contact est un mélange de deux catalyseurs, le "support" intervenant par ses propriétés acides, d'où le nom de catalyseurs bifonctionnels donné à de telles masses de contact.

Ces catalyseurs sont classés en deux groupes :

- Ceux constitués de deux composés chimiquement différents un oxyde métallique et un métal.

- Ceux constitués de deux oxydes différents.

D'après CLARK (1) le pouvoir hydrogénant de ces derniers appartient aux ions métalliques et la distinction entre les deux classes de catalyseurs ne serait donc qu'apparente. Le premier type de catalyseurs, qui possède le meilleur pouvoir hydrogénant sera seul considéré dans cette étude.

I - MODES D'ACTION DES DIFFÉRENTS CENTRES ACTIFS.

Les catalyseurs bifonctionnels du réforming présentent donc deux types de centres actifs : l'un hydro-déshydrogénant (métal) intervenant selon un mode classique d'échange électronique, l'autre, acide, formant avec le substrat des ions carboniums. C'est ainsi que MILLS (2) a mis en évidence le mécanisme complet de l'isomérisation des paraffines normales. Le n-hexane, par exemple, donne l'iso-hexane en trois étapes successives :



Les réactions extrêmes sont catalysées par le métal, la réaction intermédiaire, liée à la formation d'ion carbonium, par l'oxyde métallique.

MILLS (3) et HINDIN (4) ont montré que les deux types de centres actifs peuvent être séparés par une certaine distance et que ce n'est pas l'interface métal-oxyde, qui joue le rôle catalytique.

En comparant l'aromatisation des cyclo-pentanes et cyclo-hexanes substitués sur catalyseur platine-alumine halogénée, KEULEMANS et VOGÉ (5) concluent que l'isomérisation de l'ion carbonium formé par addition d'un proton sur l'oléfine intermédiaire serait l'étape déterminante.

STARNES et ZABOR (6,7) ont suggéré un autre mécanisme, où interviennent les centres métalliques et les acidités de Lewis et dans lequel les oléfines seraient des produits de réaction et non des produits intermédiaires.

Pour HIRSCHLER (8) et CHAPMAN (9) l'acidité de Brønsted des catalyseurs silice-alumine serait seule responsable de leur activité catalytique.

CIAPETTA et HUNTER (10,11) ont étudié l'isomérisation des paraffines normales sur différents catalyseurs, mais principalement les catalyseurs nickel-silice-alumine. Ils ont montré que :

- L'hydrogène est nécessaire pour réaliser de telles réactions
- A même température et même temps de contact le taux de conversion des paraffines et le rendement en iso-paraffines ne dépendent pas du rapport hydrogène-hydrocarbure. Une pression partielle élevée d'hydrogène est appréciable, car elle diminue le dépôt de carbone sur le catalyseur.

- Pour atteindre le même taux de conversion la température doit croître, quand le nombre d'atomes de carbone de la paraffine diminue.

- Dans les mêmes conditions de température et temps de contact, une augmentation de pression diminue le taux de conversion.

-A même température, pression et temps de contact, le rendement en iso-paraffines passe par un maximum quand le poids de nickel déposé sur la silice-alumine augmente.

-Le pourcentage d'alumine intervient de façon complexe sur l'isomérisation.

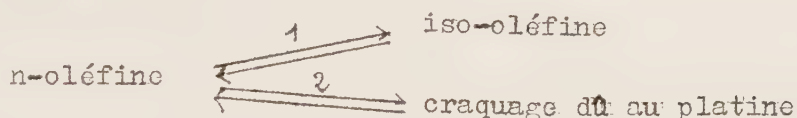
WEISZ et PRATER (12) ont essayé de voir l'influence, sur le réformage d'une essence, de chacune des deux fonctions d'un catalyseur platine-silice-alumine. Différentes fractions d'un même catalyseur subissent des traitements à l'air plus ou moins longs. De cette façon est obtenue une série de catalyseurs ayant même constitution mais de pouvoir hydrogénéant différent. Ils mesurent ce dernier par la facilité de deshydrogénation du cyclo-hexane. Ensuite des ions Cl^- , F^- sont fixés sur un même catalyseur pour avoir une série de catalyseurs bifonctionnels dans lesquels la silice-alumine possède des acidités, donc des activités différentes. Ils caractérisent cette activité par le pouvoir craquant vis à vis du cumène. Ils montrent que pour une valeur suffisamment élevée de l'activité hydrogénante, le réformage est contrôlé par le gel de silice-alumine.

LARSON et collaborateurs (13) ont déterminé la surface active du platine par adsorption d'hydrogène. Ils trouvent que l'activité hydrocraquante, mesurée par le pourcentage en volume d'hydrocarbures bouillant à 204°C , passe par un maximum quand la surface du platine varie. Ils caractérisent le pouvoir hydrogénéant par le pourcentage d'aromatiques disparus dans une fraction de gasoil et ils observent une augmentation de ce pourcentage quand l'aire du platine croît. Les variations du rapport de ces deux activités avec l'aire du platine leur permettent de conclure que pour des aires de platine comprises entre $0,4$ et $0,7 \text{ m}^2/\text{g}$, les catalyseurs présentent un équilibre entre les deux fonctions.

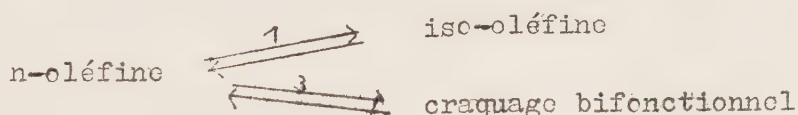
WEISZ (14) utilise des mélanges des deux catalyseurs suivants: carbone-platine et silice-alumine. L'activité du mélange dépend de la grosseur des particules de chaque constituant. Il donne un moyen pour calculer la dimension optimale que doivent avoir les grains. L'existence du craquage hydrogénéant, qui fait intervenir les deux types de sites, est prouvée. En utilisant des mélanges en propor-

tion différente des deux catalyseurs de base, il a mis en évidence le phénomène de craquage se produisant sur les centres métalliques seuls; cette dégradation conduit à une rupture confuse des liaisons carbone-carbone, alors que dans le craquage bifonctionnel la rupture se produit surtout au centre de la molécule. L'augmentation du nombre d'atomes de carbone de la paraffine affecte peu le craquage dû aux sites métalliques mais augmente beaucoup le craquage bifonctionnel. Ceci entraîne pour la sélectivité du catalyseur les remarques suivantes:

-pour les paraffines légères, la sélectivité d'isomérisation dépend du rapport k_I/k_2 des constantes de vitesse d'isomérisation et de la dégradation due au platine. L'oléfine normale intermédiaire a le choix entre deux possibilités:



-pour les paraffines lourdes, la sélectivité d'isomérisation dépend du rapport k_I/k_3 des constantes de vitesse d'isomérisation et de craquage bifonctionnel; il se produit surtout les deux réactions:



Dans le premier cas, la sélectivité dépend des deux types de centres actifs et elle pourra varier avec la constitution du mélange des deux catalyseurs de base. Par contre, pour les paraffines lourdes, la sélectivité est une propriété intrinsèque du gel de silice-alumine. Dans ce même travail, WEISZ effectue l'isomérisation du méthyl-cyclopentane sur des grains de catalyseur de taille différente de façon à faire varier le pouvoir isomérisant et sur des catalyseurs dont le platine est désactivé progressivement par des injections de H_2S . Les résultats obtenus montrent que l'isomérisation dépend de l'efficacité du gel mixte et que c'est elle, qui, généralement, détermine la vitesse globale.

II-PREPARATION-STRUCTURE-TEXTURE DES CATALYSEURS PLATINE-SILICE-ALUMINE

Le platine est déposé sur le gel de silice-alumine de la manière suivante: le gel est imprégné avec une solution d'un sel de platine

et séché à l'étuve. Puis il est calciné ou réduit en courant d'hydrogène de façon à obtenir le platine à l'état métallique. La réduction par l'hydrogène fut étudiée par MILLS (15). A 245°C , elle est complète au bout de dix minutes. Quand la pression à laquelle s'effectue la réduction augmente, le platine est moins actif; la présence d'eau au cours de la réduction provoque la désactivation du platine.

L'évaluation de la dispersion du platine sur les supports et la détermination de la taille des cristallites de platine ont été faites par adsorption de différents gaz. L'hydrogène est largement employé (16, 17, 18, 19), l'oxyde de carbone est utilisé par HUGHES (20), le benzène par PITKETHELY et GOBBLE (21). Toutes ces études montrent que le platine est très dispersé sur les supports.

L'examen par diffraction X (15) a mis en évidence que toute perte d'activité du platine s'accompagne d'une augmentation de la taille de ces cristallites. Quand la réduction est effectuée correctement, le platine se trouve sous la forme de grains suffisamment petits pour que chaque atome soit actif. Dans certains cas ces grains peuvent se grouper pour former des couches monoatomiques. Ils peuvent aussi s'assembler en masses cristallisées, surtout au-dessus de 540°C : température de Tammann du platine.

Les gels mixtes silice-alumine ont fait l'objet de nombreuses études (22, 23, 24, 25). Il semble prouvé que leur activité soit liée à leur acidité, celle-ci existant sous deux formes distinctes:

-une acidité de Brönsted due à un proton associé à un anion silico-aluminique ou se trouvant sous forme d'hydroxyle, et mis en évidence, en particulier par adsorption d'ammoniac (26, 27) et diverses autres méthodes (28, 29).

-une acidité de Lewis, c'est à dire un centre accepteur d'une paire d'électrons, dont l'existence a été démontrée par de nombreux travaux (30).

Ces deux acidités sont d'ailleurs liées, car si elles varient avec la température, leur somme demeure pratiquement constante (31), tout au moins tant que la surface du gel n'est pas sensiblement modifiée. Il semble donc qu'elles puissent s'interconvertir l'une en l'autre (32).

Le présent travail a pour but l'étude des catalyseurs silice-alumine-platine dans des réactions d'isomérisation de paraffines normales. Il vise à définir l'influence de chaque type de centre actif et d'en déduire les règles générales auxquelles obéissent les catalyseurs bifonctionnels de cette famille.

Dans un premier chapitre, seront exposées d'une part les techniques expérimentales comprenant la préparation des catalyseurs et le dispositif utilisé pour les tests catalytiques; et d'autre part l'étude générale de la réaction où sera considérée l'influence, sur l'isomérisation du n-butane, de différents facteurs.

Le deuxième chapitre sera consacré à l'étude de différents catalyseurs. Nous envisagerons une série de catalyseurs contenant des pourcentages variables de platine déposé sur le même gel de silice-alumine, et une série de catalyseurs ayant le même pourcentage de platine mais dont le gel mixte aura été modifiée, soit par échange des protons par des ions Na^+ , soit par des traitements à l'acide chlorhydrique.

CHAPITRE I

ETUDE GÉNÉRALE

A - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

-PRÉPARATION-ACTIVATION DES CATALYSEURS

Le gel de silice-alumine utilisé est celui à 13% d'alumine de la firme Kotjen (Pays-Bas). La surface de ce gel, déterminée par la méthode B.E.T. à la température normale d'ébullition de l'azote liquide est de $500 \text{ m}^2/\text{g}$. Le platine est déposé sur ce support de la manière suivante (10,33) :

10 g de gel sont mouillés par 9 cm^3 de solution d'acide chloroplatinique dans l'eau, de concentration telle qu'elle contienne la masse de platine que l'on veut déposer sur le catalyseur; ils sont agités, puis séchés à l'étuve pendant huit heures à 110°C . Avant l'étude des propriétés catalytiques d'un tel solide, le catalyseur imprégné est soumis à un traitement hydrogénant pendant quatre heures à 420°C sous un débit d'hydrogène de 1200 cm^3 par heure. Cette opération est effectuée dans le réacteur aux tests catalytiques et immédiatement avant eux. Au cours de cette hydrogénation, l'acide chloroplatinique est réduit à l'état de platine métallique.

Pour vérifier la teneur en platine métallique du gel mixte, ce métal a été dosé. Le catalyseur réduit est traité par l'eau régale pour faire passer le platine en solution. Par traitement à l'acide chlorhydrique et évaporation, l'acide nitrique est éliminé. La teneur en platine est déterminée par colorimétrie (34,35). Le complexe coloré est formé en ajoutant à la solution d'acide chloroplatinique des solutions de chlorures stanneux et d'ammonium. Un étalonnage préalable est effectué sur des solutions obtenues à partir de platine pur, utilisé pour les thermo-couples.

-MESURES D'ACIDITÉ

a) Acidité de Brønsted:

Elle est déterminée par la méthode mise au point par de MOURGUES (36): 1g de catalyseur est agité pendant une heure dans 100 cm^3 de solution M

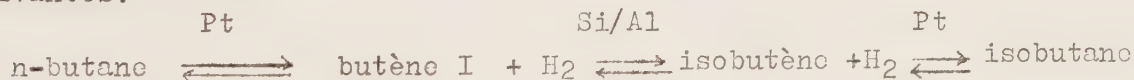
d'acétate d'ammonium de pH = 7,07. Le proton s'échange avec l'ion ammonium de la solution. L'acidité libérée est mesurée potentiométriquement. Une courbe d'étalonnage est obtenue en dosant 100 cm³ de la solution d'acétate d'ammonium avec une solution normale d'acide acétique. Cette acidité est exprimée en meq H⁺ par gramme de catalyseur.

b) Acidité de Lewis

La méthode de TRAMBOUZE (37) est utilisée pour chiffrer cette acidité. Elle consiste à suivre la neutralisation de l'acidité de Lewis par des bases de Lewis à l'aide de la méthode thermométrique. Dans 50 cm³ de tétrachlorure de carbone anhydre placés dans un Dewar sont introduits 5g de catalyseur. Toutes les minutes est versée dans le milieu 0,5 cm³ de solution normale de dioxanne dans le tétrachlorure de carbone. Les variations de température du milieu sont mesurées en fonction du volume de réactif utilisé. Le maximum de cette courbe correspond à la fin de la neutralisation. Cette acidité est exprimée en meq par gramme de catalyseur.

B -DISPOSITIF EXPERIMENTAL

L'isomérisation du butane normal est choisie pour tester des catalyseurs différents. Cette réaction s'effectue selon les étapes suivantes:



D'après WEISZ (14), l'isomérisation du butane normal doit être plus sélective que celle des paraffines à nombre supérieur d'atomes de carbone. Le butène I exige pour s'isomériser en isobutène une température telle qu'il se forme très peu de produits de dégradation.

-CIRCUIT REACTIONNEL

La technique de l'analyse chromatographique en queue de réaction est utilisée; les réactifs passent constamment sur le catalyseur et de temps en temps est effectuée une prise d'essai qui est soumise à l'analyse.

L'appareil se compose:

-d'un robinet à trois voies permettant d'envoyer dans le réacteur de l'hydrogène pur pour l'activation du catalyseur imprégné, ou un

mélange d'hydrogène et de n-butane. Les mélanges hydrogène-n-butane nous sont fournis sous faible pression par l'Air Liquide.

-d'un réacteur contenant le catalyseur et chauffé par un four maintenu à température constante. Ce réacteur comporte un logement pour la soudure d'un thermo-couple mesurant la température de la masse de contact. Le réactif, par le jeu d'un robinet, peut traverser le réacteur ou aller directement au système d'injection.

-d'un système d'injection, qui est un robinet en téflon à deux voies. L'une est balayée par l'azote, l'autre par les gaz à analyser et son volume détermine celui de la prise d'essai. Le réactif passe ensuite dans un débitmètre.

-ANALYSE

Elle est effectuée au moyen de la chromatographie en phase gazeuse. Le chromatographe utilisé est un appareil Wilkens muni d'un détecteur à ionisation de flamme. Le gaz porteur est l'azote, qui balaye une des voies du système d'injection et entraîne les gaz à analyser dans la colonne.

Au cours de la réaction, il peut se former de l'isobutane, des butènes et des paraffines plus légères. La colonne doit séparer tous ces produits. Certaines phases stationnaires, comme le triisobutylène, qui permettraient une bonne séparation, ne sont pas utilisables du fait de leur tension de vapeur trop élevée. L'emploi de deux colonnes en série, imprégnées différemment a donné de bons résultats (38). Nous utilisons:

450 cm de colonne remplie de célite imprégnée à 20% de tricrésyl-phosphate et

180 cm de colonne remplie de célite imprégnée d'une solution de nitrate d'argent dans le glycol (39).

Les aires des pics sont proportionnelles aux poids des produits correspondants; ces aires sont calculées en se servant de la propriété des pics d'avoir une largeur proportionnelle à leur temps de rétention.

C- ETUDE GENERALE

Les valeurs des énergies libres à différentes températures des réactions suivantes:

$$\begin{array}{c} \text{I} \qquad \qquad \qquad 2 \qquad \qquad \qquad 3 \\ \text{n-butane} \xrightleftharpoons{\quad} \text{butène I} + \text{H}_2 \xrightleftharpoons{\quad} \text{isobutène} + \text{H}_2 \xrightleftharpoons{\quad} \text{isobutane} \end{array}$$

montrent que la première réaction est favorisée par une élévation de température, alors que les deux autres sont défavorisées.

Pour une température de 475°C à laquelle seront effectuées la plupart des expériences, les énergies libres valent:

$$\Delta F_I = 6,23 \text{ Kcal/mole} \qquad \Delta F_2 = -1,05 \text{ Kcal/mole} \qquad \Delta F_3 = -4,05 \text{ Kcal/mole}$$

Avec un mélange hydrogène-n-butane à 20% de n-butane les rendements à l'équilibre s'élèvent à:

2,7% d'isobutène 1,4% de butène I 28% d'isobutane et
58% de n-butane non converti

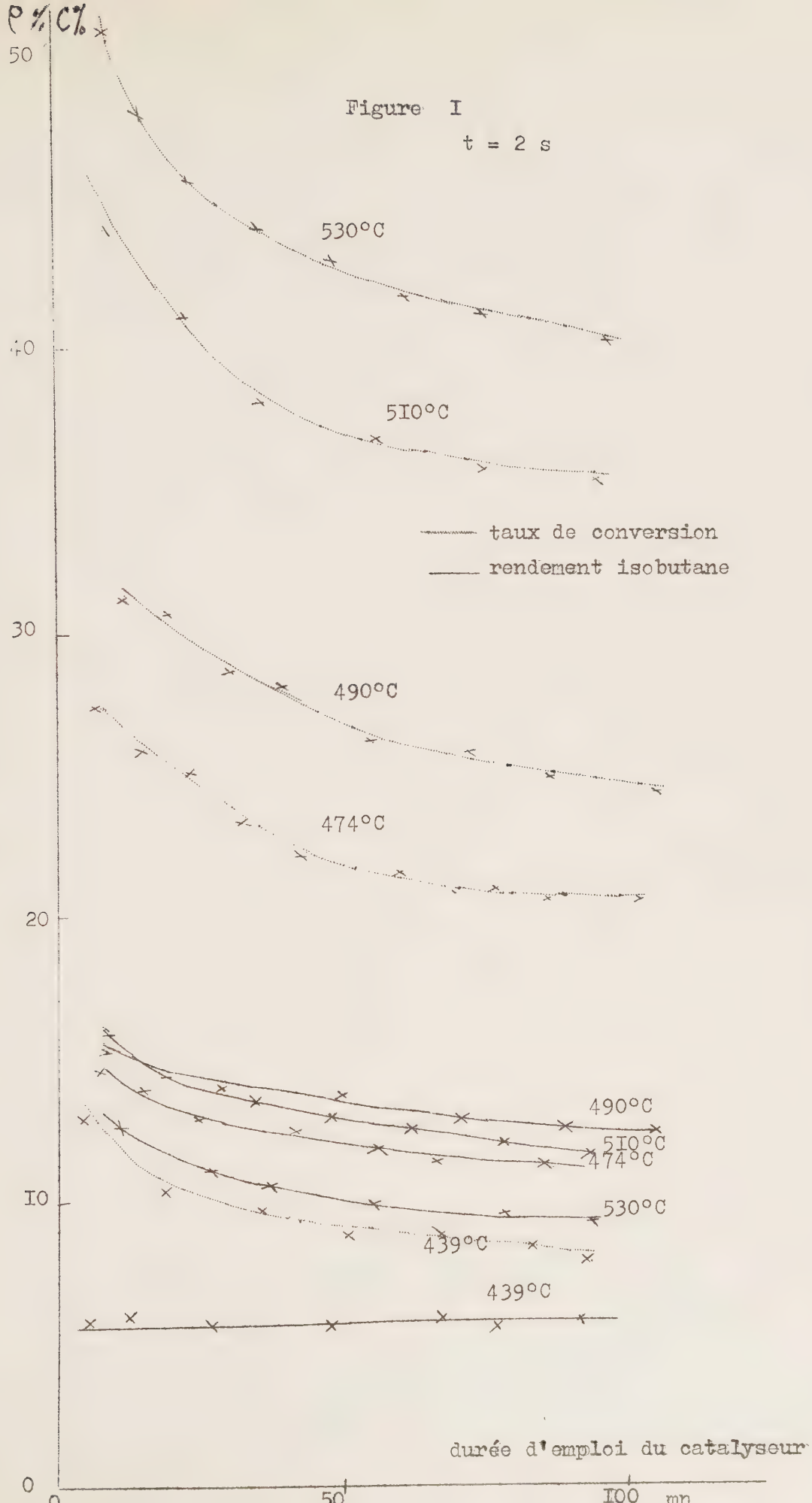
Des expériences ont été faites sur le gel silice-alumine seul, pour voir comment agit ce catalyseur sur le butane normal.

I-EXPERIENCES SUR LE GEL SILICE-ALUMINE

500 mg de gel de silice-alumine à 13% d'alumine, après avoir subi le traitement thermique qu'exige l'activation des catalyseurs bifonctionnels, sont balayés par un mélange d'hydrogène et de n-butane à 20% de n-butane, à un débit de 2000 cm³ par heure. La température de la masse catalytique a été portée de 430 à 530°C, sans qu'une réaction puisse être décelée.

II-EXPERIENCE SUR LE GEL A 13% D'ALUMINE ET A 0,60% DE PLATINE

Le gel mixte a été imprégné par une solution d'acide chloroplatinique de façon à contenir 0,60% de platine métallique. Sauf dans certains cas dont les conditions seront précisées, les opérations décrites dans ce paragraphe sont effectuées sur 500 mg de catalyseur traité au préalable à 420°C pendant quatre heures sous un débit d'hydrogène de 1200 cm³ à l'heure. Le mélange réactionnel est le même que précédemment. Quand il y a formation de produits de craquage, il apparait du méthane, de l'éthane et du propane. Nous caractériseront le craquage par la production de propane, car ces trois produits suivent



P% C%

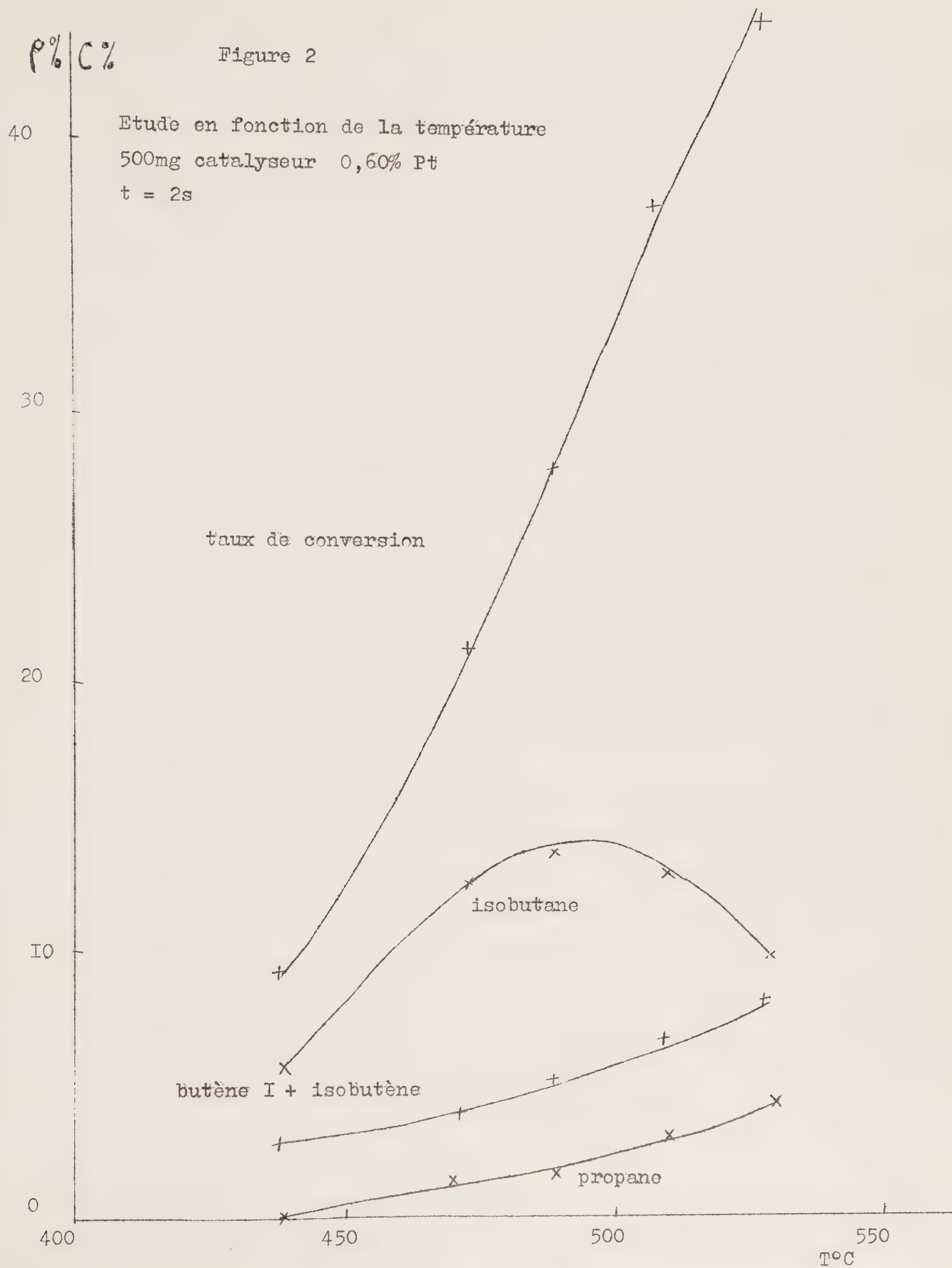
Figure 2

Etude en fonction de la température

500mg catalyseur 0,60% Pt

t = 2s

taux de conversion



les mêmes variations.

Nous avons vérifié aussi que la présence d'hydrogène est nécessaire pour réaliser la réaction. Quand le réactif est constitué uniquement de butane normal; il n'apparaît que des butènes.

1) Influence du vieillissement du catalyseur

Le débit du mélange réactionnel est fixé à $1800 \text{ cm}^3/\text{h}$, ce qui correspond, étant donné la masse de catalyseur utilisée et sa densité, à un temps de contact de 2 secondes.

Pour une température donnée de la masse catalytique, nous étudions en fonction de la durée d'emploi du catalyseur l'évolution de la réaction. Chaque expérience est commencée sur du catalyseur frais. L'évolution de la réaction est mesurée par les valeurs du taux de conversion (C%) et du rendement en isobutane (%).

Les courbes de la figure I montrent les variations de ces deux grandeurs en fonction du temps de fonctionnement pour des températures différentes. Il est à remarquer que:

-le taux de conversion et le rendement en isobutane diminuent, le catalyseur "vieillit".

-le vieillissement est d'autant plus important que la température de réaction est plus élevée. Ceci est certainement dû à l'encrassement du catalyseur, qui croît avec la température du fait de l'augmentation de la quantité de produits craqués.

Pour mesurer les propriétés catalytiques d'un catalyseur dans des conditions données, une étude de vieillissement doit être effectuée pour chaque catalyseur. L'activité est exprimée par les valeurs du taux de conversion et des différents rendements après 50 minutes de fonctionnement.

2) Influence de la température de réaction

L'étude précédente permet de suivre l'évolution de la réaction en fonction de la température. Les courbes de la figure 2 représentent les variations, en fonction de la température, du taux de conversion et des rendements en différents produits de réaction.

Elles montrent que:

-le taux de conversion croît avec la température;

-le rendement en isobutane passe par un maximum au voisinage de 490°C .

Au-delà de cette température, la diminution de la production d'isobu-

% C %

40

Figure 3

Etude en fonction du temps de contact

500 mg catalyseur 0;60% Pt T = 474°C

30

20

10

0

1

2

3

4

5

6

7

8

9

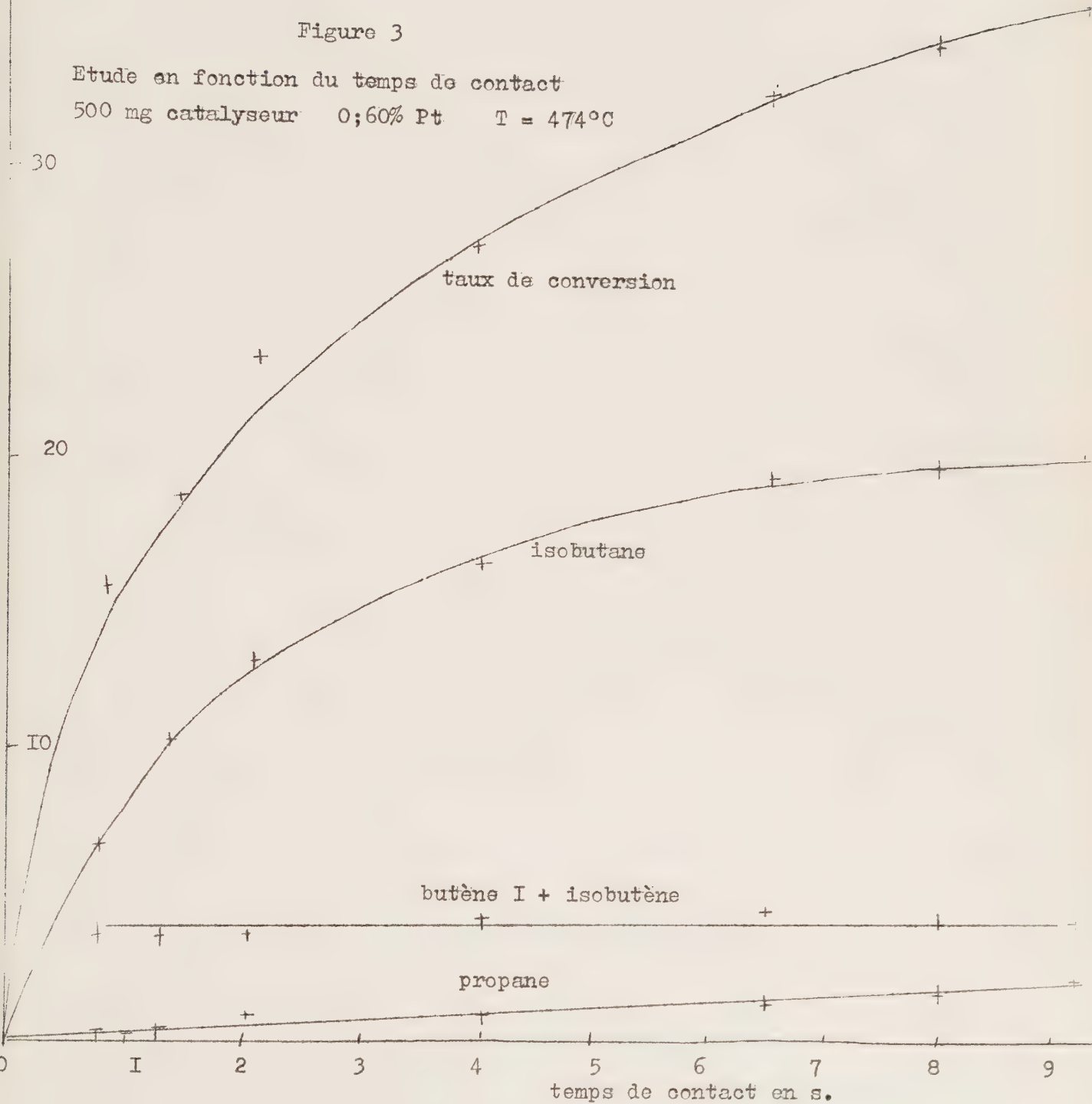
temps de contact en s.

taux de conversion

isobutane

butène I + isobutène

propane



tane peut être due, soit à l'apparition de produits de craquage, soit au fait que l'isomérisation du butène I et l'hydrogénation de l'isobutène sont défavorisées par une élévation de température.

-le rendement en butènes augmente avec la température

-la quantité de produits de craquage augmente également; ces produits à nombre d'atomes de carbone inférieur proviennent du butène I ou de l'isobutène, car nous avons vu que, sur le gel mixte seul, le butane normal ne se craque pas dans ces conditions.

La température de 475°C, pour laquelle le rendement en isobutane est maximale et le craquage faible a été choisie comme température de réaction.

3) Influence du temps de contact

Cette étude a donc été effectuée à 475°C. La masse de catalyseur employée est toujours de 500mg. Des temps de contact différents sont obtenus par variation du débit du mélange réactionnel constitué de 20% de n-butane et 80% d'hydrogène. L'activité est mesurée après 50 minutes de fonctionnement du catalyseur.

La figure 3 donne en fonction du temps de contact le taux de conversion et les différents rendements obtenus. Il est à souligner que:

-le taux de conversion et le rendement en isobutane croissent avec le temps de contact et tendent vers un palier car ces deux grandeurs s'approchent des valeurs correspondant à l'équilibre thermodynamique.

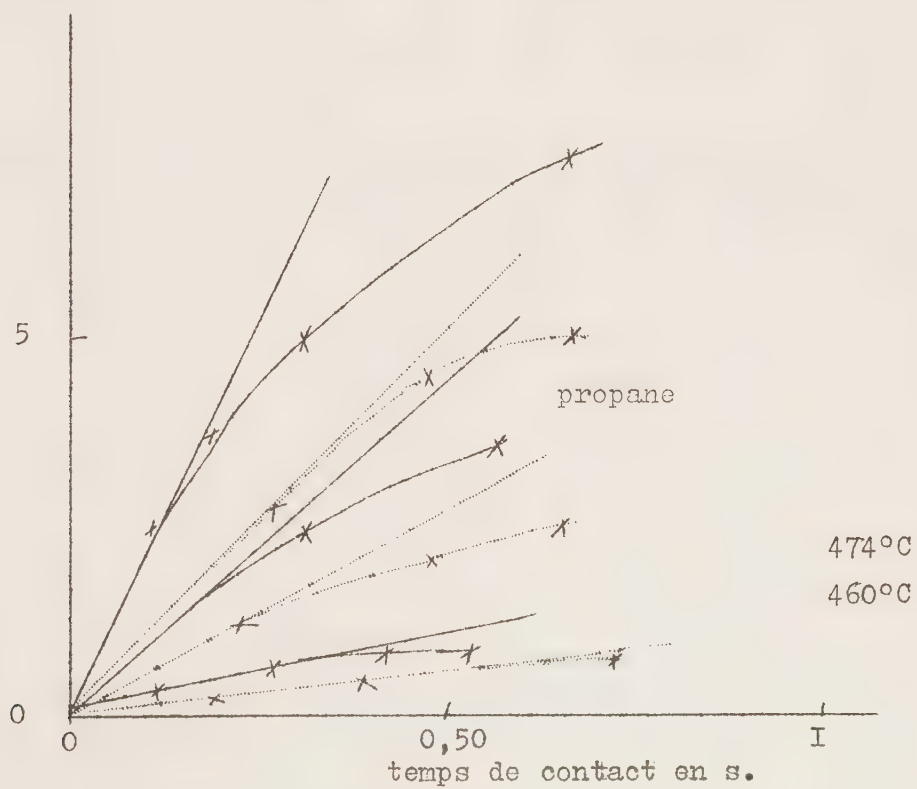
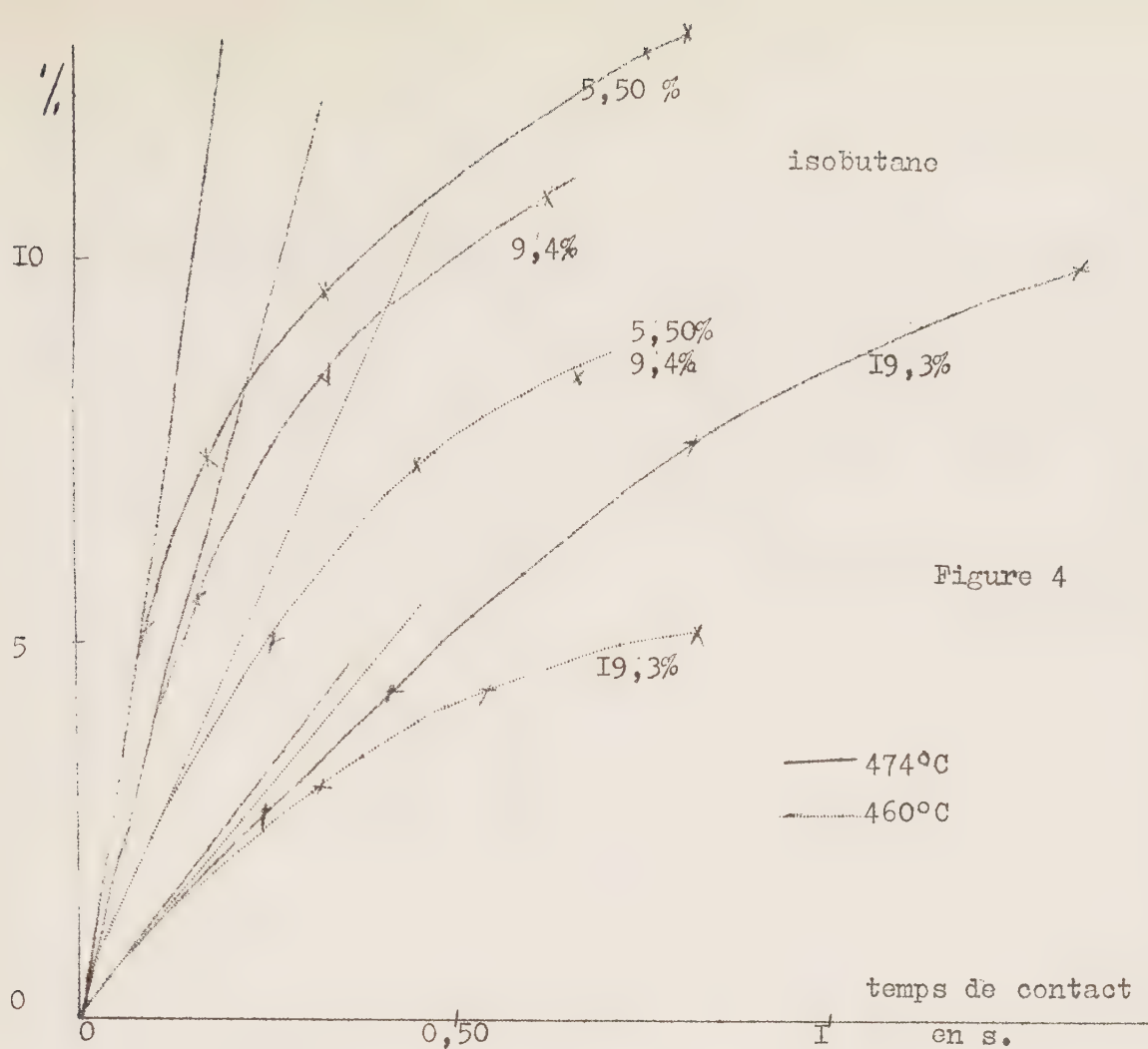
-le rendement en produits craqués est faible, il augmente surtout au-delà du temps de contact de 5 secondes; ceci explique que la courbe du taux de conversion atteigne moins rapidement le palier, que celle du rendement en isobutane.

-le rendement en butènes reste constant et sensiblement égal à celui correspondant à l'équilibre.

4) Influence de la concentration du mélange réactionnel

Pour atteindre au cours de cette étude, l'ordre de la réaction en fonction des concentrations, il est intéressant de considérer les vitesses initiales. Celles-ci sont déterminées de la façon suivante:

la masse de catalyseur utilisée est de 100mg de manière à obtenir des temps de contact brefs. En modifiant le débit du mélange réactionnel, nous faisons varier le temps de contact et pour le mélange hydrogène-n-butane nous



sagé, nous traçons la courbe donnant les variations du rendement en isobutane en fonction du temps de contact. La pente de la tangente à l'origine d'une telle courbe est proportionnelle à la vitesse initiale de la réaction. Les courbes de la figure 4 donnent les rendements en isobutane et aussi en propane pour les températures de 474°C et 460°C, et pour trois mélanges d'hydrogène-n-butane.

Si p est la pente de la tangente à l'origine exprimée en pourcentage par seconde, la vitesse initiale en mole/seconde et par gramme de catalyseur est:

$$v = 0,2 \cdot \frac{p}{100} \cdot \frac{c}{100} \cdot \frac{I}{22.400} \cdot 10$$

$$v = 0,2 \cdot \frac{p}{100} \cdot \frac{c}{100} \cdot \frac{I}{22.400} \cdot 10 \cdot \frac{58}{44}$$

La première relation exprime la vitesse de formation de l'isobutane, la seconde celle du propane; c est le pourcentage de n-butane contenu dans le mélange réactionnel. Le tableau I donne les valeurs des vitesses ainsi calculées.

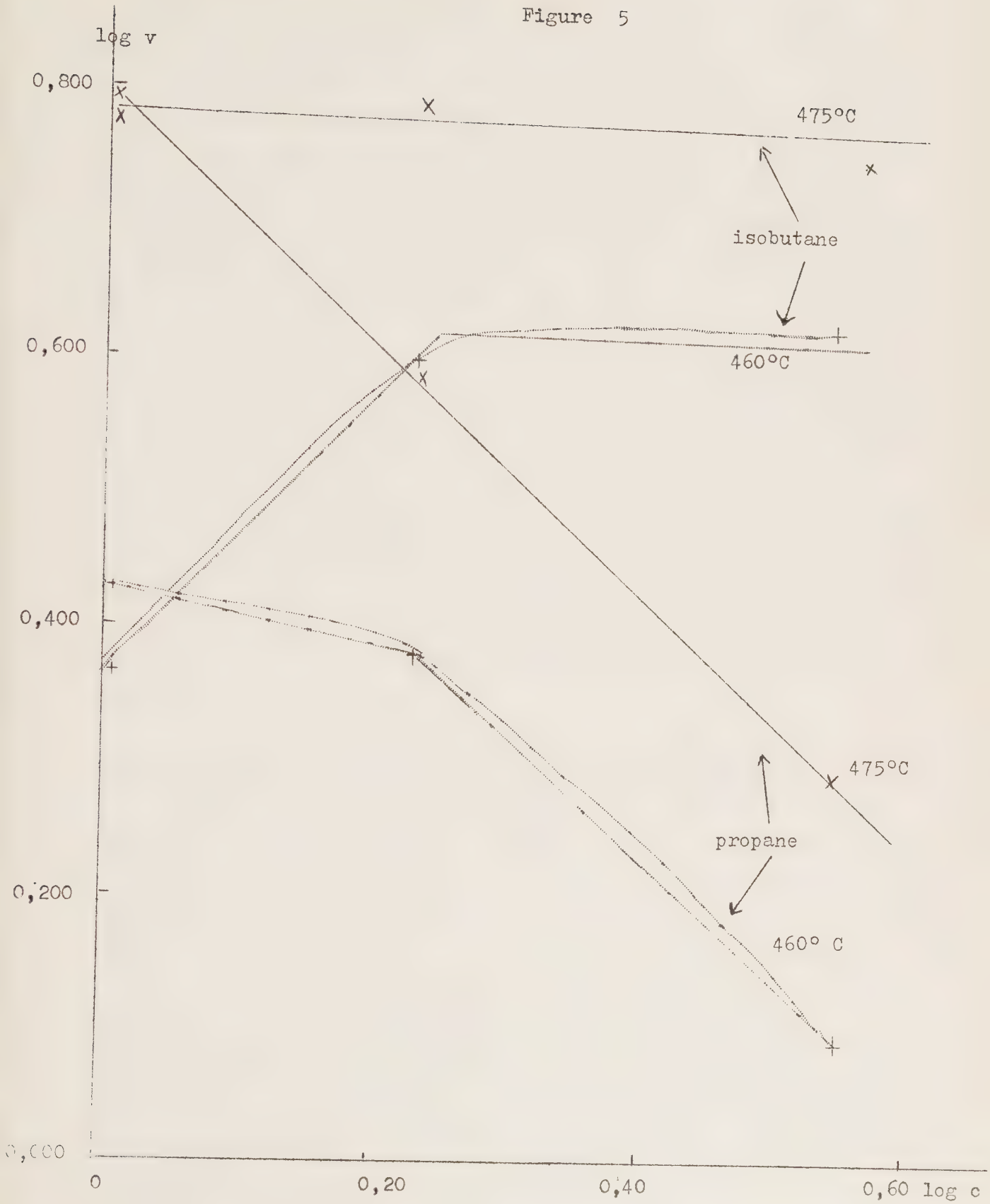
TABLEAU I

T°C réaction	% n-C ₄ H ₁₀	vitesse formation i-C ₄ H ₁₀ mole/sec.	vitesse formation C ₃ H ₈ mole/sec.
474	19,3	0,25.10 ⁻⁵	0,45.10 ⁻⁶
474	9,4	0,28.10 ⁻⁵	0,57.10 ⁻⁶
474	5,5	0,27.10 ⁻⁵	1,42.10 ⁻⁶
460	19,3	0,195.10 ⁻⁵	0,27.10 ⁻⁶
460	9,4	0,175.10 ⁻⁵	0,597.10 ⁻⁶
460	5,5	0,175.10 ⁻⁵	0,645.10 ⁻⁶

Il est à remarquer qu'une diminution du pourcentage de n-butane entraîne une augmentation de la formation des produits de dégradation.

Sur la figure 5 nous avons porté en fonction du log c, c étant le pourcentage en butane normal, les variations de log v concernant

Figure 5



la formation d'isobutane et celle de propane à 474°C et 460°C . Pour la température de 474°C les deux courbes $\log v$ en fonction de $\log c$ sont sensiblement des droites. Celle correspondant à la formation d'isobutane a une pente nulle, celle relative à la formation de propane a une pente égale sensiblement à (-1) . Pour la température de 460°C , les points expérimentaux ne sont pas alignés; mais d'après l'allure des courbes, il semblerait que pour des concentrations faibles la formation d'isobutane soit d'ordre 1, celle du propane d'ordre nul et pour des concentrations élevées elles seraient respectivement d'ordre zéro et (-1) .

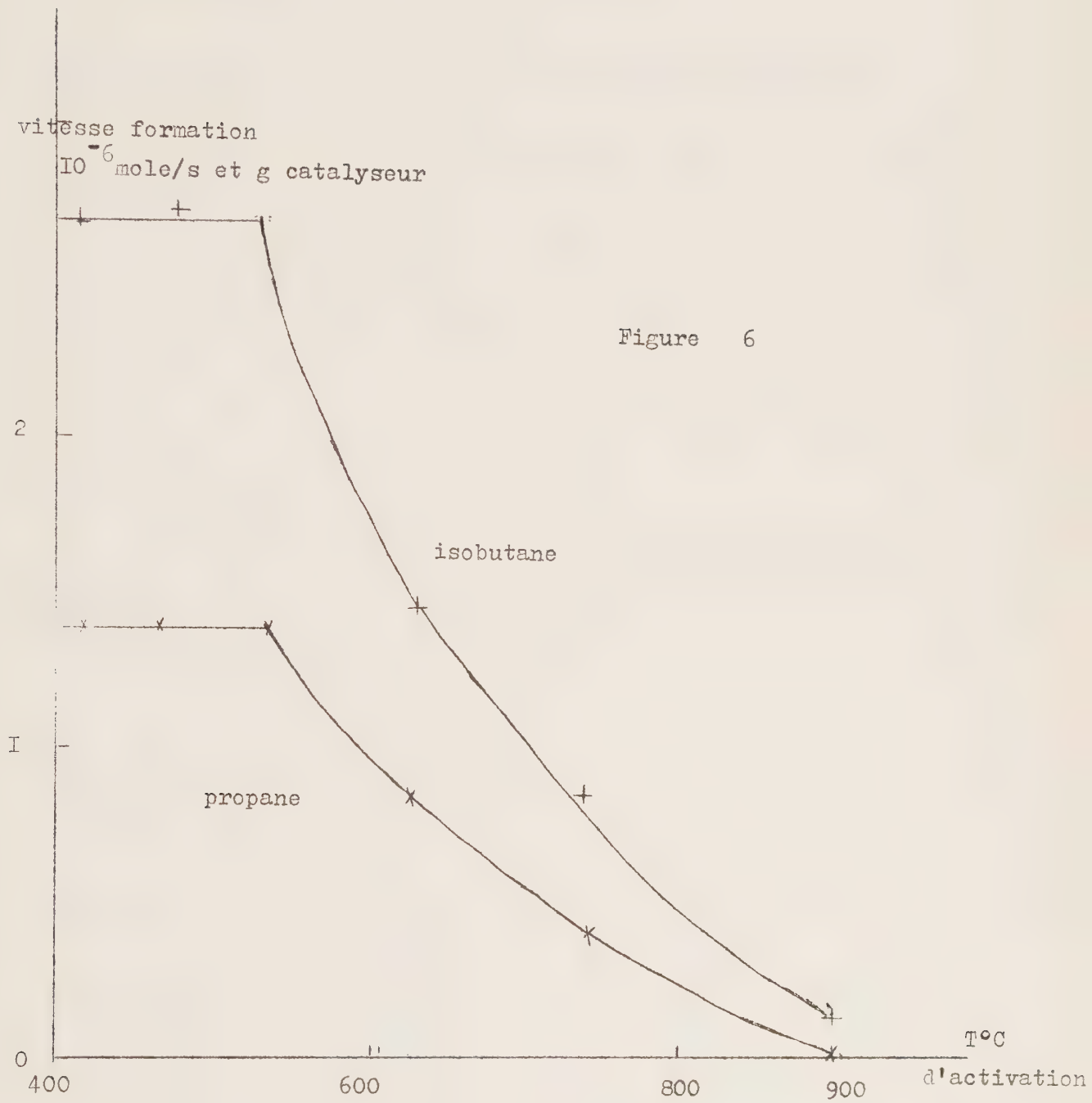
Il apparaîtrait d'après les ordres obtenus, que l'une des surfaces actives pour la formation de l'isobutane ne soit pas saturée pour les faibles concentrations et le devienne quand la concentration augmente. Cette surface pouvant se rapporter au gel mixte, si c'est l'étape butène $\text{I} \rightarrow$ isobutène qui est en cause, ou au platine s'il s'agit de l'étape isobutène $\rightarrow$ isobutane.

Dans la formation du propane, il semblerait qu'il y ait un phénomène d'inhibition, puisque l'ordre est négatif. Les produits de craquage proviennent des butènes adsorbés sur le gel de silice-alumine; car nous savons que le n-butane ne se dégrade pas, dans les conditions utilisées sur le Ketjen seul.

5) Influence de la température d'activation du catalyseur

Cette étude a été faite sur 100mg de catalyseur à 0,60% de platine. Le mélange réactionnel est constitué de 5,5% de n-butane et de 94,5% d'hydrogène; nous avons choisi ces proportions, car nous suivrons l'influence de la température d'activation à la fois sur la formation d'isobutane et sur celle de propane. Le catalyseur imprégné d'acide chloroplatinique est soumis pendant trois heures à un traitement hydrogénant à diverses températures comprises entre 420 et 900°C , le débit d'hydrogène est de $1.200\text{cm}^3/\text{h}$. Il est ensuite laissé une heure à 474°C , température à laquelle a lieu la réaction. Nous avons mesuré les vitesses initiales de formation de l'isobutane et du propane suivant la méthode déjà utilisée. La figure 6 montre les variations de ces deux grandeurs avec la température d'activation.

L'activité du catalyseur décroît quand la température de pré-traitement augmente. Vers 900°C , cette activité devient négligeable.



CHAPITRE II

ETUDE DE L'INFLUENCE DES DEUX TYPES DE CENTRES ACTIFS

A- INFLUENCE DE LA TENEUR EN PLATINE

1°-PREPARATION DE CATALYSEURS A TENEUR EN PLATINE DIFFERENTE

25g de gel de silice-alumine Ketjen à 13% d'alumine sont imprégnés avec 23 cm³ de solution de concentration différente d'acide chloroplatinique dans l'eau, de façon à y déposer des poids différents de platine. A titre de vérification, ce métal a été dosé. Nous avons ainsi préparé six catalyseurs à partir de la même silice-alumine et contenant les pourcentages suivants de platine:

0,11% 0,20% 0,37% 0,60% 0,83% 1,45%

2)-MESURES D'ACIDITE

Les acidités de Lewis et de Brönsted de ces six catalyseurs et du gel de silice-alumine non imprégné, mais ayant subi, le même traitement hydrogénant, ont été déterminées.

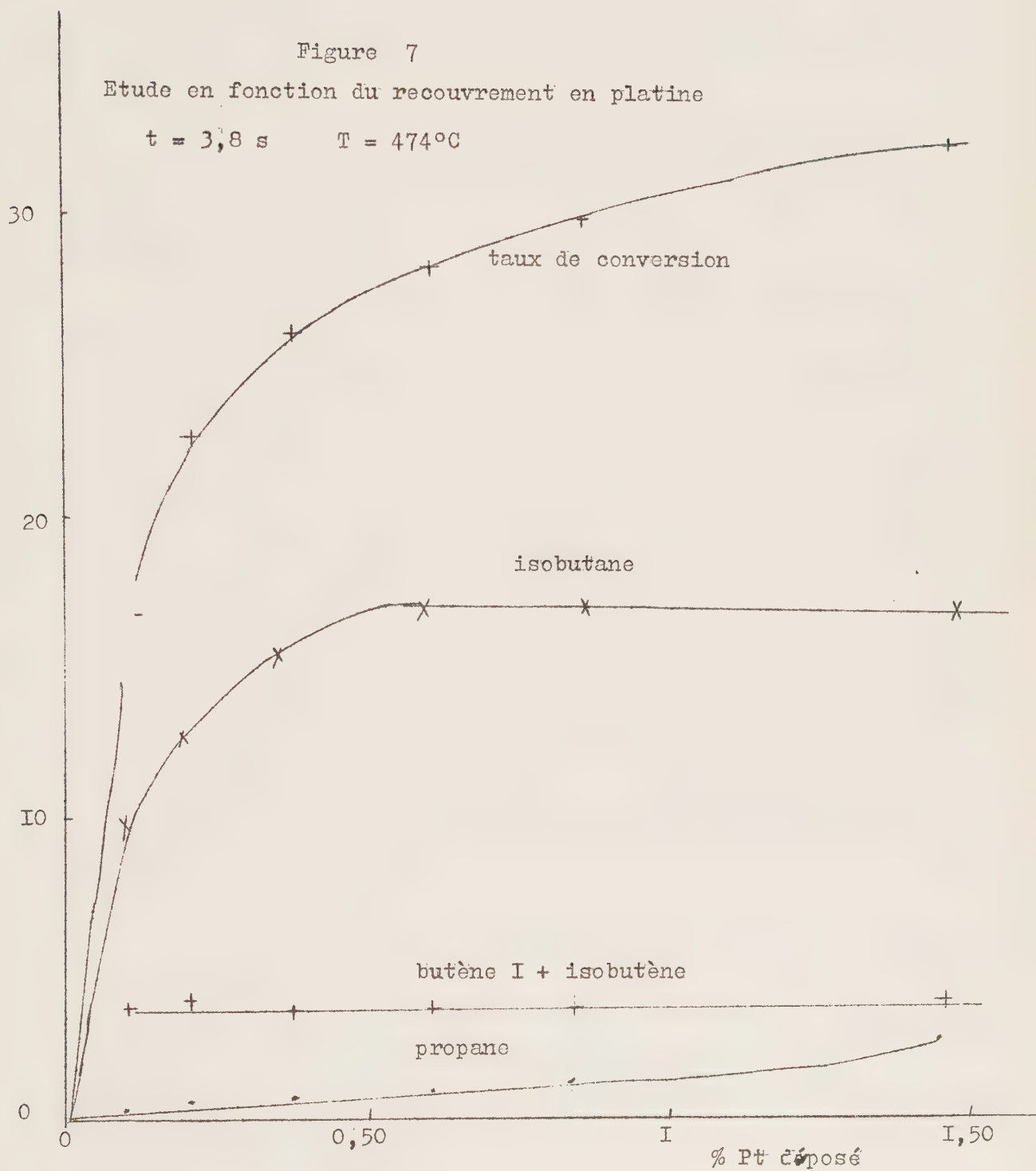
Le tableau II donne les valeurs obtenues.

TABEAU II

% Pt déposé	acidité Brönsted meq H ⁺ /g	acidité Lewis meq/g
0	0,86	1,1
0,11	0,82	1,1
0,20	0,82	1,2
0,37	0,75	1,0
0,60	0,75	1,0
0,83	0,75	1,2
1,45	0,82	1,2

Figure 7

Etude en fonction du recouvrement en platine

 $t = 3,8 \text{ s}$ $T = 474^\circ\text{C}$ 

Il montre que les acidités de Lewis et de Brønsted sont indépendantes du recouvrement de platine. Le platine ne modifie donc pas les acidités. Lors de la mesure des acidités de Brønsted, nous n'avons pas détecté la présence de platine dans la solution M d'acétate d'ammonium servant à l'échange.

Nous avons ainsi préparé une série de catalyseurs ayant même pouvoir isomérisant, mais de pouvoir hydrogénant différent.

3) ACTIVITE CATALYTIQUE

500mg de catalyseur sont utilisés; après avoir subi le traitement hydrogénant, la masse de contact est portée à 475°C. Le mélange réactionnel est constitué de 20% de n-butane et 80% d'hydrogène et circule à un débit de 950 cm³/h.

La figure 7 représente les activités mesurées après 50 minutes de fonctionnement des différents catalyseurs en fonction de leur pourcentage en platine. Jusqu'à 0,55% de platine, l'augmentation du pourcentage de métal déposé se traduit par une forte croissance du rendement en isobutane; au-delà de cette valeur, il reste constant. Il semble donc, que jusqu'à 0,55% de platine, ce soit la fonction hydrogénante-deshydrogénante qui limite l'avancement de la réaction; et au-delà ou bien la limitation serait due à la fonction isomérisante ou bien la surface active du platine ne dépendrait plus de la teneur en ce métal.

Le taux de conversion, pour des teneurs en platine plus élevées, continue de croître mais beaucoup plus faiblement; il apparaît à ce moment des produits de craquage.

B-INFLUENCE DES PROPRIETES DU GEL MIXTE SUR L'ISOMERISATION DU BUTANE NORMAL

Cette étude comprend deux parties; l'une est consacrée à des catalyseurs platine-silice-alumine sodés; l'autre à des catalyseurs platine-silice-alumine dont le gel mixte a été traité par des solutions d'acide chlorhydrique.

I)CATALYSEURS PLATINE-SILICE-ALUMINE SODES

Nous avons préparé une série de catalyseurs de même pouvoir hydrogénant-deshydrogénant, mais dont l'acidité du gel mixte est modifiée. Suivant les auteurs, plusieurs produits peuvent être fixés sur les centres pour en diminuer le nombre. Certains (41) ont utilisé des oléfines, d'autres des cations tels que Na^+ , Ca^{++} , K^+ ou Li^+ (42,43,44, 45). Dans ce dernier cas, l'ion H^+ ou l'atome d'hydrogène d'un groupement hydroxyle du catalyseur est substitué par l'ion métallique:



Nous avons utilisé la méthode d'échange selon la technique de D.DARTHOMEUF (46). Les atomes d'hydrogène du catalyseur sont échangés avec des cations Na^+ ; l'acidité de Brönsted est alors diminuée, et l'acidité de Lewis n'est pratiquement pas altérée.

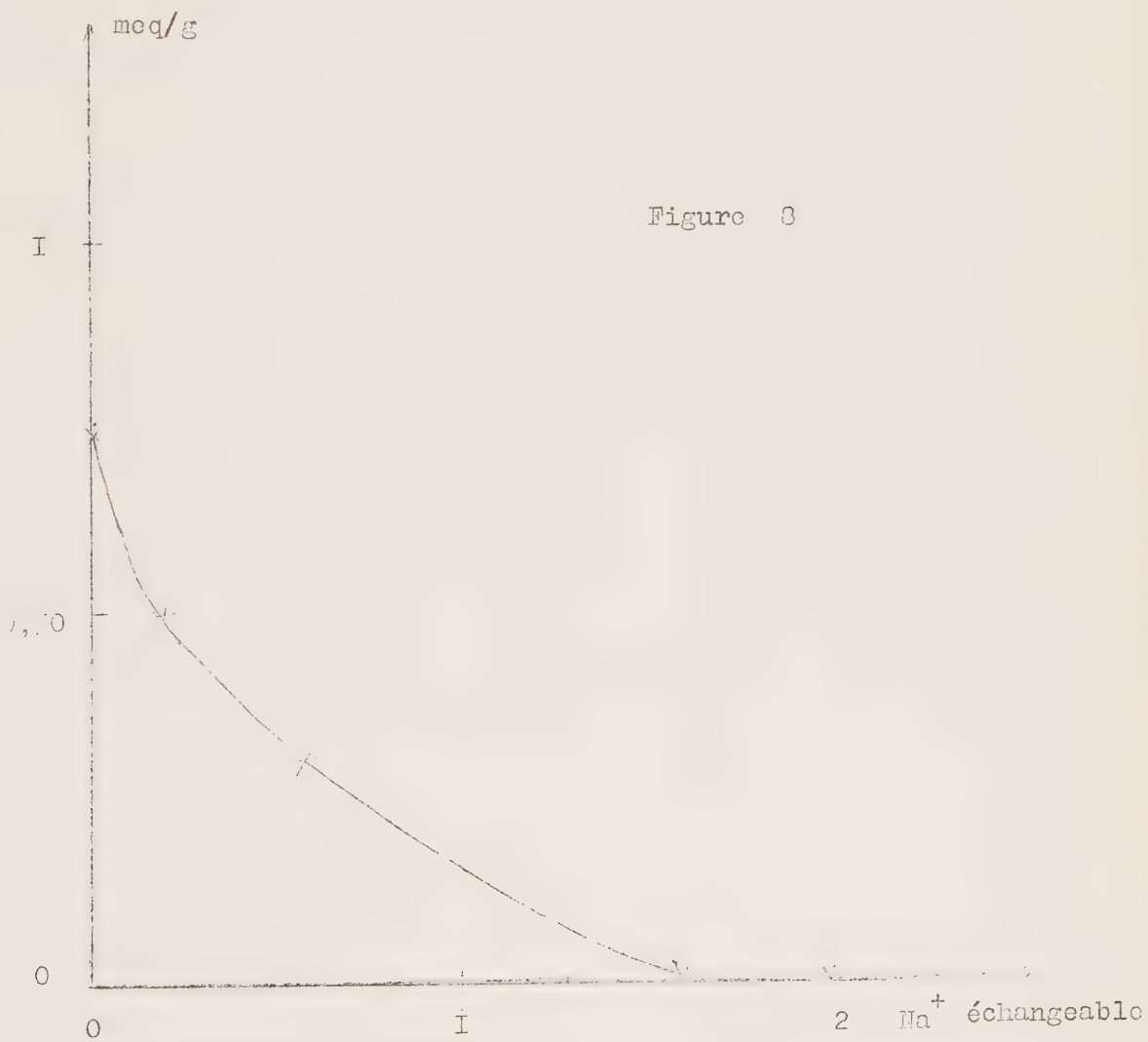
-I-Préparation des catalyseurs sodés

Nous imprégnons du gel de silice-alumine Ketjen à 13% d'alumine par une solution d'acide chloroplatinique dans l'eau, de façon à ce qu'il contienne 0,60% de platine. Ce pourcentage a été choisi, car nous avons vu précédemment qu'au-delà de 0,55% de platine c'est la fonction isomérisante qui est l'étape déterminante. Le support imprégné est soumis au traitement hydrogénant de manière à décomposer l'acide chloroplatinique et obtenir le platine métallique. Le catalyseur ainsi obtenu est alors sodé à l'aide de solutions contenant un ion gramme Na^+ par litre, de chlorure, d'acétate, carbonate et phosphate de sodium. Dans 100 cm^3 de ces solutions, nous agitions un gramme de solide, nous le lavons ensuite jusqu'à disparition de l'anion correspondant dans les eaux de lavage. Le catalyseur est alors séché à l'étuve. Une partie du catalyseur platine-silice-alumine a été agitée dans l'eau distillée puis séchée, afin de voir l'influence de ce lavage sur son activité.

-2-Dosage du sodium échangeable

La quantité de sodium fixée sur le catalyseur est différente suivant l'anion du sel employé. C'est la force de cet anion en solution, sa basicité, qui détermine l'importance de l'échange. Le sodium fixé est

acidité Brønsted



dosé chimiquement. Pour cela un gramme de catalyseur est agité dans 100 cm³ de solution normale d'acide acétique. Le sodium passe en solution et nous le dosons par méthode gravimétrique sous forme d'acétate triple de zinc, d'uranylo et sodium. Le tableau III donne les valeurs ainsi trouvées.

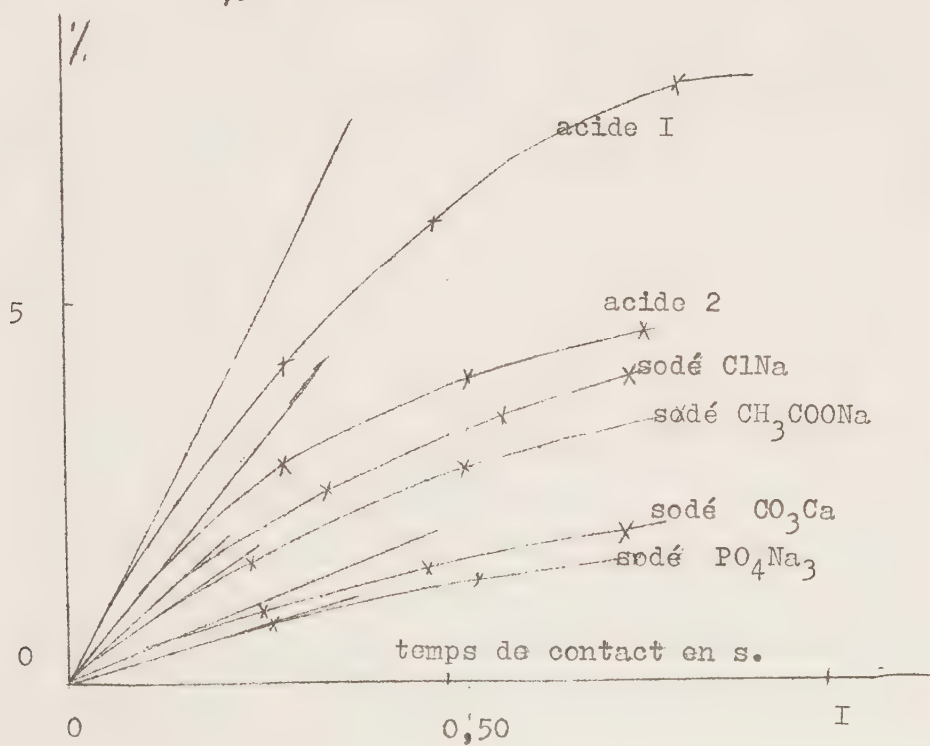
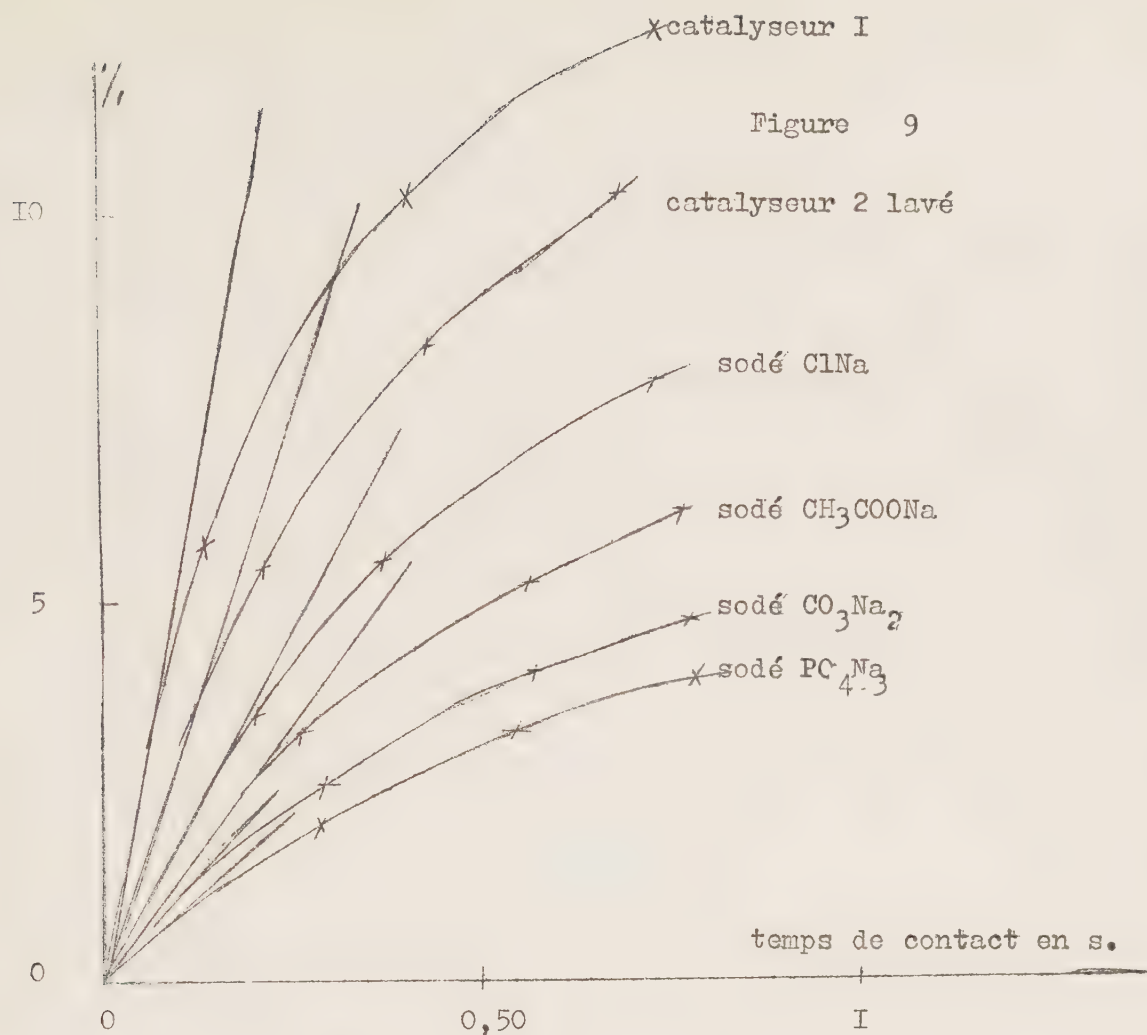
TABEAU III

catalyseur	Na ⁺ échangeable meq/g	acidité Brönsted meq H ⁺ /g
Ketjen-0,60% Pt acide, lavé eau	0	0,70
Ketjen-0,60% Pt sodé ClNa	0,20	0,50
Ketjen-0,60% Pt sodé CH ₃ COONa	0,58	0,30
Ketjen-0,60% Pt sodé CO ₃ Na ₂	1,60	0
Ketjen-0,60% Pt sodé PO ₄ Na ₃	2	0

-3-Mesures d'acidité

Nous avons mesuré l'acidité de Brönsted des catalyseurs sodés et la dernière colonne du tableau donne les valeurs obtenues.

La courbe 8 indique les variations de cette acidité avec la quantité de sodium échangeable fixée par le catalyseur. L'acidité décroît quand la quantité de sodium augmente. Pour 1,60 meq de sodium, l'acidité devient nulle et l'on peut encore fixer plus de sodium sur le gel mixte. Cette non concordance entre l'acidité de Brönsted et la quantité de sodium indique que le sodium ne se place pas uniquement sur les centres, qui interviennent dans la mesure de cette acidité (thèse D.BARTHOMEUF-46).



-4- Activité catalytique

a) détermination des vitesses initiales

Cette détermination a été faite comme nous l'avons vu précédemment. Nous opérons sur 100 mg de catalyseur. Le mélange réactionnel est constitué de 5,5% de n-butane et 94,5% d'hydrogène. Nous avons choisi ce mélange car avec lui les rendements en isobutane et propane sont importants et nous pouvons facilement mesurer les vitesses initiales des deux évolutions correspondantes. La réaction est effectuée à 475°C; le catalyseur, avant d'être soumis au test catalytique est porté pendant trois heures à 475°C sous un courant d'hydrogène de 1200 cm³/h.

La figure 9 donne les variations des rendements en isobutane et propane en fonction du temps de contact pour les six catalyseurs envisagés.

Les valeurs des vitesses initiales correspondantes sont portées dans le tableau IV

TABLEAU IV

catalyseur 0,60% Pt	vitesse initiale formation iC ₄ H ₁₀ mole/s et g	vitesse initiale formation C ₃ H ₈ mole/s et g
non traité I	2,70x10 ⁻⁶	1,42x10 ⁻⁶
lavé eau 2	1,50 "	0,81 "
sodé NaCl	0,93 "	0,61 "
sodé NaCH ₃ COO	0,71 "	0,49 "
sodé Na ₂ CO ₃	0,57 "	0,26 "
sodé Na ₃ PO ₄	0,47 "	0,20 "

Les catalyseurs I et 2 ont été imprégnés de la même manière. Le catalyseur I est réduit juste avant d'être soumis au test catalytique, alors que le catalyseur 2 a été réduit, agité dans de l'eau distillée (comme les catalyseurs sodés sont agités dans des solutions salines), séché à l'étuve et soumis au traitement hydrogénant immédiatement avant l'étude catalytique.

vitesse formation
 10^{-6} mole/s et g
catalyseur

Figure 10

Mélange réactionnel à 5,50% n-butane

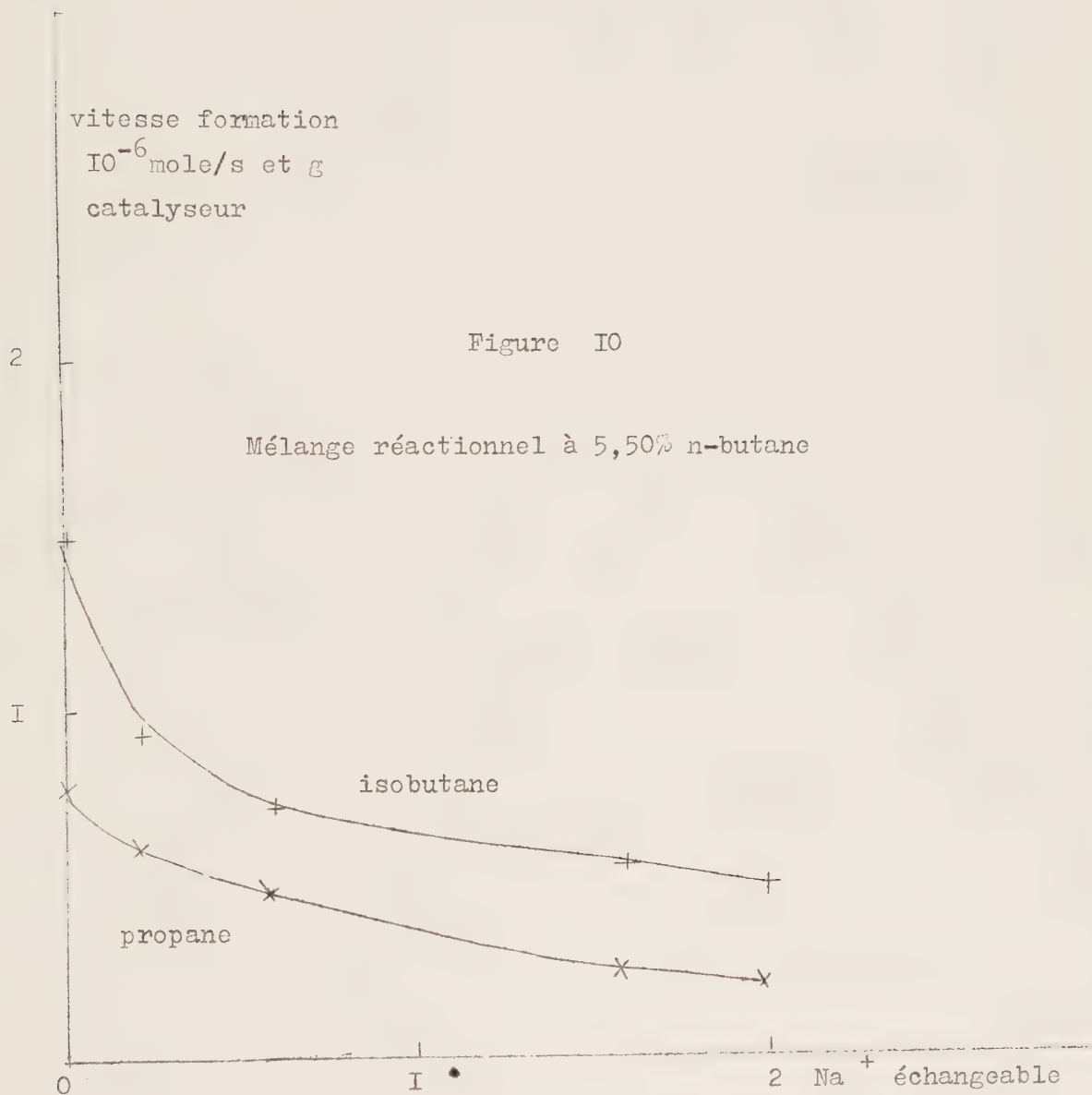
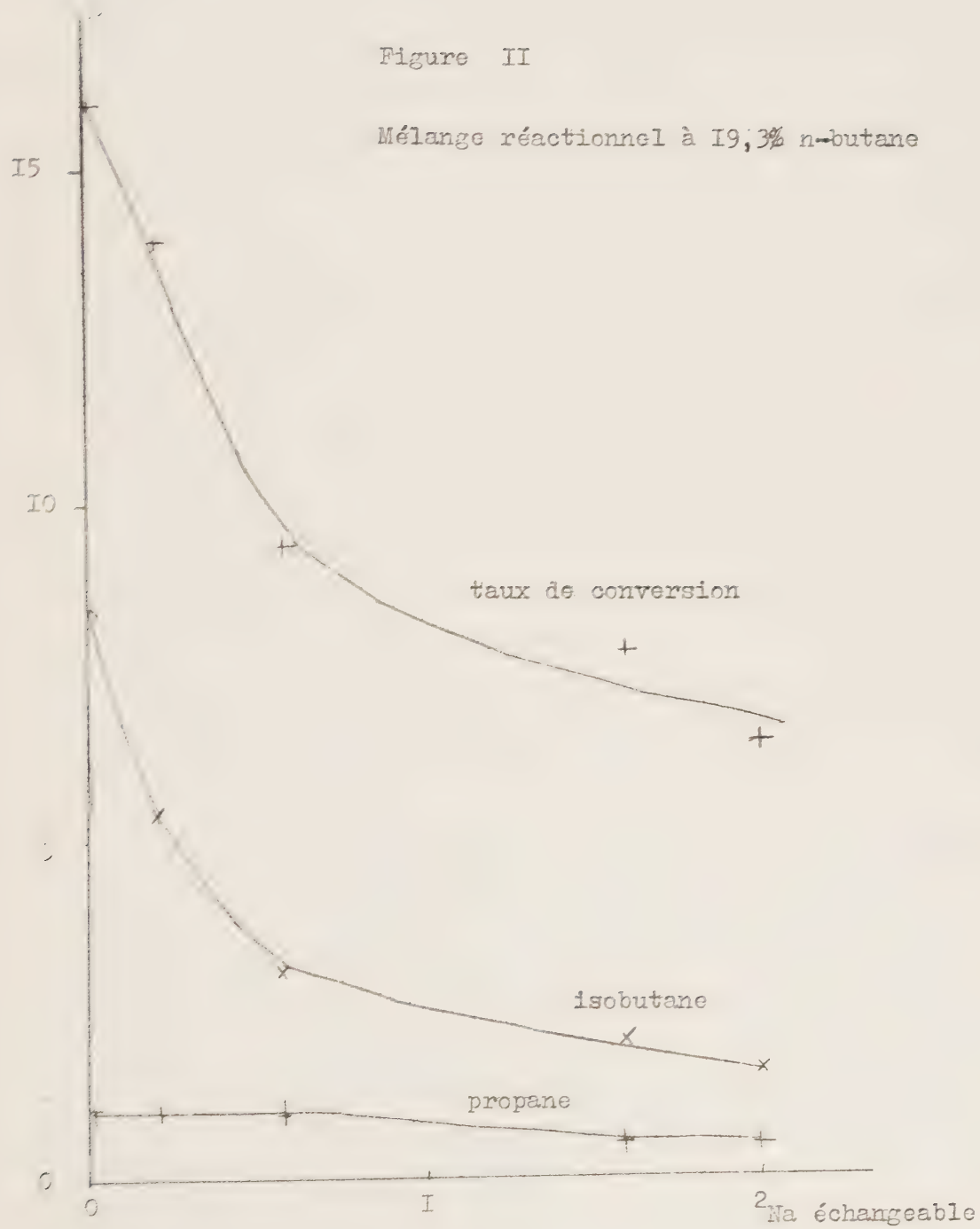


Figure II

Mélange réactionnel à 19,3% n-butane



Le lavage à l'eau distillée altère l'activité du catalyseur. Nous pouvons attribuer ce phénomène à plusieurs causes:

- une certaine désactivation des propriétés catalytiques du platine
- le catalyseur 1 peut conserver des traces d'ion Cl^- , provenant de la réduction de l'acide chloroplatinique, qui exalteraient les propriétés catalytiques du gel de silice-alumine; le lavage à l'eau ayant alors éliminé ces traces dans le catalyseur 2.

- la diminution de l'activité du catalyseur 2 peut aussi être due au fait qu'il a subi deux traitements thermiques, l'un avant le lavage à l'eau distillée, l'autre après, alors que le catalyseur 1 n'en a subi qu'un seul.

Sur la figure 10 nous avons porté les variations des vitesses initiales de la formation d'isobutane et de propane en fonction de la quantité de sodium échangeable du catalyseur.

b)activité catalytique pour un temps de contact donné

500 mg de catalyseur sont utilisés; ils sont activés à 474°C pendant trois heures sous courant d'hydrogène de $1200\text{ cm}^3/\text{h}$. Le mélange réactionnel est constitué de 19,3% de n-butane et 80,7% d'hydrogène et circule à un débit de $950\text{ cm}^3/\text{h}$, ce qui fait un temps de contact de 3,9 secondes. La réaction est effectuée à 474°C .

La figure 11 indique les variations du taux de conversion, des rendements en isobutane et propane en fonction de la quantité de sodium échangeable que contient le catalyseur.

Les deux études précédentes montrent que la formation d'isobutane et propane diminue quand la teneur en sodium augmente ainsi d'ailleurs, que le taux de conversion. Il est à remarquer que les catalyseurs neutralisés par les solutions de carbonate et phosphate de sodium présentent une activité isomérisante encore relativement importante, bien que leur acidité de Brönsted soit nulle. D. BARTHOMEUF a montré que ces catalyseurs n'avaient aucun pouvoir craquant vis à vis du cumène. Les centres actifs responsables de l'isomérisation et du craquage seraient donc différents.

II) CATALYSEURS PLATINE-SILICE-ALUMINE TRAITES PAR DES SOLUTIONS D'ACIDE CHLORHYDRIQUE

Les traitements, à la température ambiante, par des solutions chlorhydriques éliminent de l'alumine des gels mixtes silice-alumine. D. BARTHOMEUF a préparé ainsi à partir du gel Ketjen à 13% d'alumine différents catalyseurs dont la teneur en alumine varie de 13 à 0%. Elle a montré que:

-l'activité craquante vis à vis du cumène de ces gels, jusqu'à des teneurs en aluminium très faibles, est constante et légèrement supérieure à celle des gels non traités. Pour des traces d'aluminium (ordre de 0,01%), elle devient nulle.

-l'acidité de Brönsted est peu modifiée par les attaques chlorhydriques jusqu'à 60% d'alumine éliminée; ensuite elle diminue, mais reste toujours appréciable

-l'acidité de Lewis décroît avec l'importance de l'attaque; elle devient nulle quand le gel a perdu 85% de son alumine initiale.

Il nous a paru intéressant de préparer des catalyseurs préalablement traités à l'acide chlorhydrique.

-1-Préparation des catalyseurs

Nous avons attaqué le gel de silice-alumine. Pour cela une masse de Ketjen à 13% d'alumine est agitée dans des solutions d'acide chlorhydrique. Le gel est ensuite lavé jusqu'à disparition des ions Cl^- dans les eaux de lavage. Les eaux mères et les eaux de lavage sont gardées pour doser la quantité d'alumine éliminée. Le catalyseur est alors séché à l'étude et ensuite imprégné de solution d'acide chloroplatinique de façon à contenir 0,60% de platine métallique en poids, suivant le procédé déjà employé.

-2-Dosage de l'alumine éliminée

Les eaux mères et les eaux de lavage sont amenées à un certain volume. On détermine la teneur en ion aluminium sur une prise d'essai. Le dosage est effectué par colorimétrie, le complexe coloré étant obtenu avec l'aluminon. Un étalonnage est effectué à partir de solutions ayant une teneur connue en aluminium.

-3-Mesures d'acidité

Nous avons mesuré les acidités de Lewis et de Brönsted des catalyseurs silice-alumine traités à l'acide chlorhydrique, puis platinés et ayant subi une réduction par l'hydrogène à 450°C pendant trois heures.

Les valeurs trouvées pour les acidités et la quantité d'aluminium éliminée sont indiquées dans le tableau V ainsi que le mode de préparation des gels.

TABEAU V

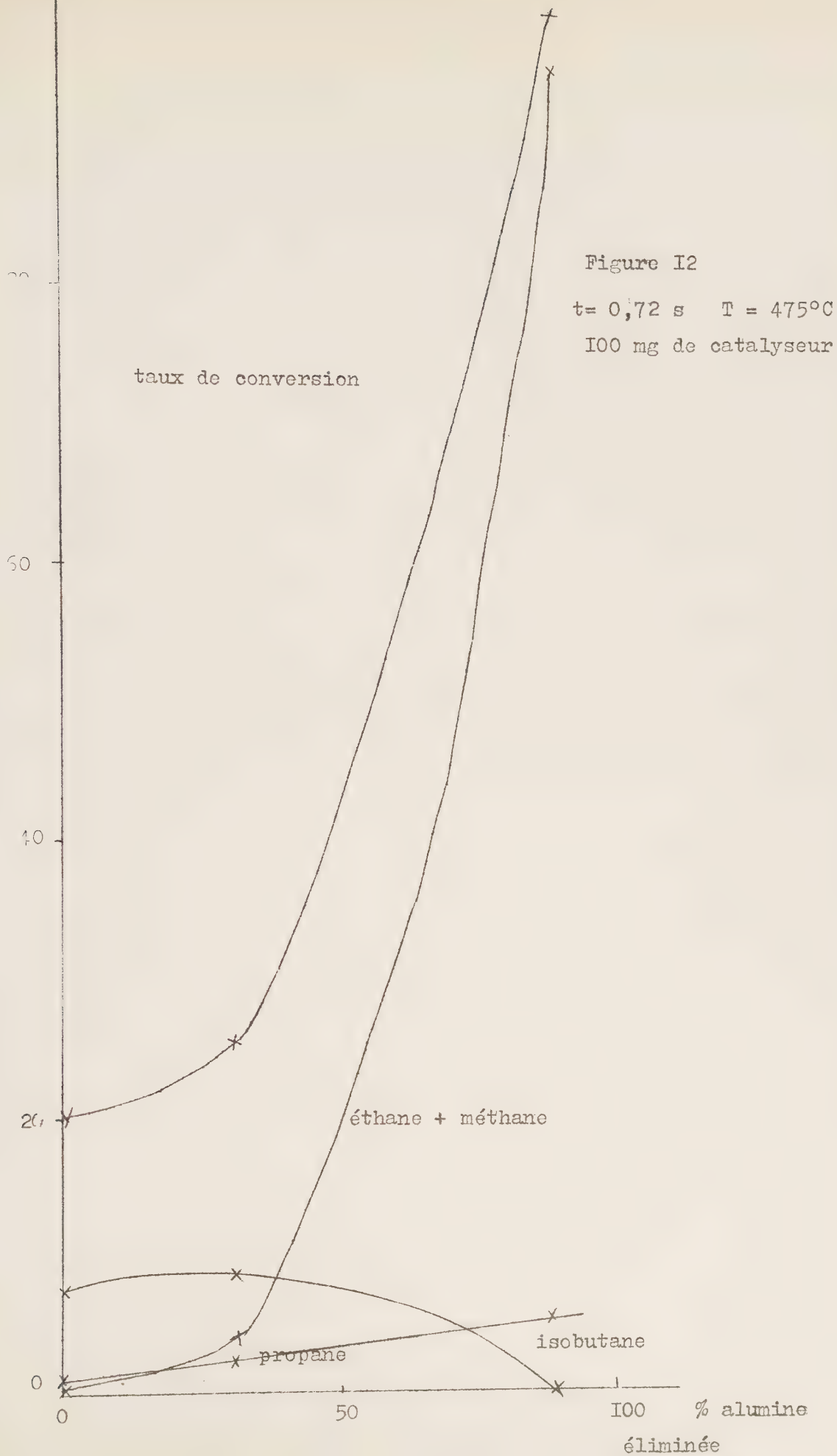
traitement	% alumine éliminée	acidité Brönsted meq H^+ / g	acidité Lewis meq/g
aucun	0	0,76	1,0
solution HCl N/100			
1h attaque	31	0,69	1,3
Ig Ketjen pr 200 cm ³			
solution HCl N			
15 mn d'attaque	87	0,19	1,2
Ig Ketjen pr 100 cm ³			

Les résultats obtenus concordent avec ceux trouvés par D.BARTHOMEUF pour la quantité d'alumine éliminée et l'acidité de Brönsted. Par contre, nous ne trouvons pas de modification de l'acidité de Lewis; alors que D.BARTHOMEUF avait trouvé une diminution de cette grandeur avec l'importance de l'attaque et en particulier une acidité de Lewis nulle pour 87% d'alumine éliminée. Il semble naturel de penser que l'imprégnation par l'acide chloroplatinique du gel de silice-alumine perturbe la mesure des acidités de Lewis.

-4-Mesures d'activité catalytique

100 mg de catalyseur sont utilisés, ils sont activés à 474°C pendant trois heures sous courant d'hydrogène de 1200 cm³/h. Le mélange réactionnel est constitué de 19,3% de n-butane et 80,7% d'hydrogène. Le temps de contact est de 0,72 seconde.

Les courbes de la figure 12 indiquent les variations du taux de conversion et des différents rendements en fonction du pourcentage d'alumine éliminé.



Les résultats obtenus appellent un certain nombre de remarques:

- le catalyseur qui a perdu 87% de son alumine initiale ne présente plus d'activité isomérisante, mais un grand pouvoir craquant. Le butane normal est converti presque à 100% en produits de craquage.
- le catalyseur, dont 31% d'alumine initiale a été éliminée, donne un rendement en isobutane semblable à celui obtenu avec un catalyseur non traité et produit davantage de produits craqués.

Nous avons aussi expérimenté ces catalyseurs sur un mélange réactionnel constitué de 5,5% de n-butane et 94,5% d'hydrogène. Les résultats sont semblables à ceux obtenus avec un mélange réactionnel à 19,3% de n-butane. Le catalyseur fortement attaqué transforme tout le butane en méthane, avec le moins attaqué la production d'isobutane n'est pas modifiée et celle de produits craqués augmente.

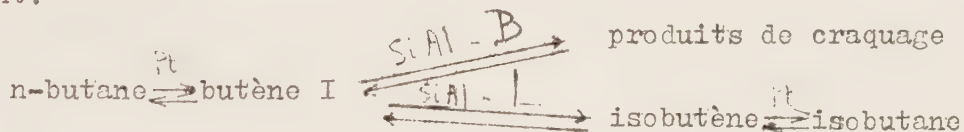
Nous avons vérifié que les gels de silice-alumine traités par des solutions chlorhydriques étaient, comme le gel non traité, sans action sur le n-butane dans les mêmes conditions de température et temps de contact. Par conséquent, l'orientation différente prise par la réaction sur ces catalyseurs nixtes ayant subi des attaques chlorhydriques a lieu à partir du catalyseur.

CONCLUSIONS

Après avoir étudié l'influence de la teneur en platine du catalyseur platine-silice-alumine sur la réaction d'isomérisation du butane normal, nous avons fait varier d'une part l'acidité de Brönsted en échangeant le proton par le sodium, d'autre part l'acidité de Lewis du support par attaque chlorhydrique plus ou moins poussée de la masse de contact.

Une étude cinétique de l'ensemble des réactions observées nous a montré que la réaction d'isomérisation est d'ordre nul ou un selon la pression partielle du butane, et que celle du craquage a un ordre compris entre (-1) et zéro. L'ordre négatif est observé lorsque celui d'isomérisation est nul, c'est à dire pour un taux maximum de recouvrement de la surface par le butane.

Ces résultats nous permettent de proposer le schéma réactionnel suivant:



où B et L représentent respectivement les sites de Brönsted et Lewis.

En effet, et contrairement aux hypothèses de VOGÉ (5), HIRSCHLER (8) et CHAPMAN (9), ce sont les sites de Lewis du support qui seraient responsables de l'isomérisation puisque cette réaction n'a pas lieu lorsque, après attaque chlorhydrique le gel silice-alumine ne présente plus qu'une acidité protonique. Cette dernière serait, par contre, responsable des réactions de craquage.

La réaction de craquage est pratiquement totale en présence des seuls sites de Brönsted, ce qui permet de l'attribuer au butène I dont l'équilibre de formation à partir du Butane serait totalement déplacé vers la droite dans ces conditions.

Cela nous conduit à admettre que l'étape déterminante est la

réaction d'hydrogénation de l'isobutène. En présence des deux types de centres, la réaction de dégradation est inhibée par l'isobutène dont l'hydrogénation est lente. Ceci explique l'ordre négatif observé pour le craquage lorsque la réaction d'isomérisation est d'ordre nul, c'est à dire lorsque la surface est saturée en isobutène.

Pour préciser ce mécanisme, il serait utile d'effectuer des études de chimisorption et d'étudier le comportement du butène I sur le gel mixte seul et le catalyseur bifonctionnel après qu'ils aient subi les différents traitements précédemment décrits.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) CLARK A. Ind. Eng. Chem. 45, (1953) , 1476
- (2) MILLS G.A. HEINEMANN H. MILLIKEN T.H., OBLAD A.G. Ind.Eng.Chem.45;
(1953),134
- (3) MILLS G.A. Advances in Catalysis 9,(1957),639
- (4) HINDIN S.G., WELLER S.W., MILLS G.A. J.Phys.Chem. 62,(1958),244
- (5) KEULEMANS A.I.M., VOGH H.H. J.Phys.Chem. 63,(1959),476-80
- (6) STARNES W.C., ZABOR R.C. Symp.Div.of Petro.Chem., Am.Soc.Chem.10-5-1959
- (7) KEULEMANS A.I.M., SCHUIT G.C.A. The Mechanism of heterogeneous Catalysis
159-177
- (8) HIRSCHLER A.E. J.of Catalysis 2,(1963),428
- (9) CHAPMAN I.D., HAIR M.L. J.of Catalysis 2,(1963),145
- (10) CIAPETTA F.G., HUNTER Ing.Eng.Chem. 45,(1953),147
- (11) CIAPETTA F.G., DOBRES R.M., BAKER R.M. Catalysis 9, Emmett, London,
(1958),495
- (12) WEISZ P.B., PRATER C.P. Advances in Catalysis 9,(1957),575
- (13) LARSON O.A., MAC IVER D.S., TOBIN H.H., FLINN R.A. Ind.Eng.Chem.1(1962),300
- (14) WEISZ P.B. Advances in Catalysis 13,(1962),157
- (15) MILLS G.A., WELLER S., CORNELIUS F.B. Houdry Proc.Corp.Marcus Hook,
Pa, U.S.A. 113
- (16) SPENADEL L., BOUDART M. J.Phys.Chem.64,(1960),204
- (17) STEPHEN F.A., BOUDART M. J.Phys.Chem.64,(1960),208
- (18) ADAMS C.R., BENESI H.A., CURTIS R.M., MEISENHEIMER R.C. J.Of Catalysis
1,(1962),336
- (19) GRUTER H.C. J.Phys.Chem. 65,(1962),48
- (20) HUGHES J.R. HOUSTON R.J., SIEG R.P. Preprints Pet.Div.A.C.S. April 1959
- (21) PITKETHLY R.C., GOBBLE A.G. Actes II^e Congres Inter.Catalyse, Technip,
1960,1851
- (22) TRAMBOUZE Y., de MOURGUES, PERRIN M. Comptes rendus(1953),236,1023
- (23) TAMELE M.W. Discuss.Faraday Soc.(1950),8,270
- (24) TOPCHIEVA K.V., PANTCHENKO C.M., KALIKO M.A. Vth World Petr.Congress
New York (1959) section 3 Comm.10
- (25) DANFORTH J.D. Advances in Catalysis 9,(1957),558
- (26) MAPES J.E., EISCHEMS R.P. J.Phys.Chem.(1954),58,1059
- (27) NICHOLSON D.E. Nature(G.B.)1960,186,4725,630

- (28) O'REILLY D.E., LEFTENH.P., HALL W.K. J.Chem.Phys. (1958), 29, 970
- (29) FELDEN M. These Nancy (1959)
- (30) OKUDA M., TACHUFADA T., Bull.Chem.Soc.Jap. (1960), 33, 863
- (31) TRAMBOUZE Y., PERRIN M., de MOURGUES L. J.Chem.Phys; 51, 723, (1954)
- (32) E.P. PARRY J. of Catalysis 2, (1963), 371
- (33) CIAPETTA F.G. PLANK C.T. Catalysis I, Emmett, London, (1953), 315
- (34) AGNES C.H., MEYER A.S. Anal.Chem. 23, (1951), 299
- (35) MILMER D.C., SHIPMAN C.F. Anal.Chem. 27, (1955), 1436
- (36) de MOURGUES L. These LYON 1957
- (37) TRAMBOUZE Y. Comptes Rendus (1951), 233, 648
- (38) BUZON J., FOLLAIN G. Revue Inst.Franc.Petr. et Annales des Comb.Liq. 16, (1961), 6
- (39) BRADFORD B.W., HARVEY D., CHALKEY D.E. J.Inst.Petr. 41, (1955), 80
- (40) JULIA M. Mécanismes élec. en chimie organique, Gauthier-Villars Paris, (1961), 39
- (41) MAC IVER D.S., ZABOR R.C., EMMETT P.H. J.Phys.Chem. 63, (1959), 484
- (42) DANFORTH J.D; J.Phys.Chem. 58, (1954), 1030
- (43) FRILETTE V.J., WEISZ P.D. Gordon Conf. on Catalysis (1961)
- (44) PANTCHENKOV G.M., AKISHEN P.A., VASILEV N;N. Problèmes de cinétique et catalyse, Moscou, (1957), 378
- (45) DANFORTH J.D. Advances in Catalysis 9, (1957), 558
- (46) BARTHOMEUF D. These Lyon 1963

TABLE DES MATIERES

	Page
<u>INTRODUCTION</u>	
I-Modes d'action des différents centres actifs	I
II-Préparation-Structure-Texture des catalyseurs platine-silice-alumine	2
<u>CHAPITRE I - ETUDE GENERALE</u>	7
A-Techniques expérimentales	7
B-Dispositif expérimental	8
C-Etude générale	10
<u>CHAPITRE II -ETUDE DE L'INFLUENCE DES DEUX TYPES DE CENTRES ACTIFS</u>	15
A-Influence de la teneur en platine	15
B-Influence des propriétés du gel mixte sur l'isomérisa- -tion du butane normal	16
I-Catalyseurs platine-silice-alumine sodés	17
II-Catalyseurs platine-silice-alumine traités par des solutions d'acide chlorhydrique	21
<u>CONCLUSIONS</u>	24
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	26

Vu :

Les Membres du Jury ,

MM. M. PRETTE

S. TEICHNER

Y. TRAMBOUZE

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le **23 JUIL. 1964**

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

P. LOUIS

